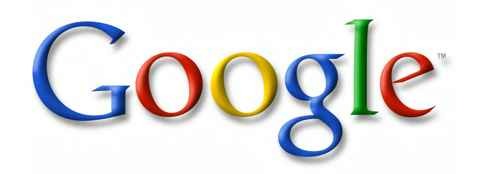



3 3433 06906848 8

Journal

P K A

Journal

FKK

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BREITHAUPT, v. KIRN, KÜTZING, LAMPADIUS, MARCHAND, OSANN, RICHTER, SUCKOW, VOGEL.

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

EILFTER BAND.

NEBST EINER KUPFERTAFEL UND ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

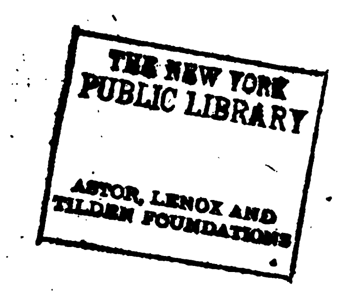
JAHRGANG 1837.

ZWEITER BAND.

NEBST EINER KUPFERTAFEL UND ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

Inhalt des eilften Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Organische Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Zweites Heft.

Metalle.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Viertes Heft.

Gerichtliche Chemie.

Organische Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Fünftes Heft.

Organische Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Sechstes Heft.

Metallurgie.

Bleichkunst.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Siebentes Heft.

Organische Chemie.

Zur landwirthschaftlichen Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Achtes Heft.

Physiologie und organische Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Organische Chemie.

I.

Untersuchungen über den Stickstoffgehalt verschiedener Futterarten und deren Aequivalente,

von

Boussingault *).

(Ann. d. Chim. Novbr. 1836.)

Bei Bestimmung des Stickstoffgehaltes der verschiedenen Futterarten hatte ich vorzüglich die Absicht, eine Grundlage aufzusuchen, die als Anhaltpunct bei Vergleichung ihrer nährenden Eigenschaften dienen könnte.

Die ausgezeichnetsten Agronomen Deutschlands und Englands haben schon seit längerer Zeit versucht, diese für die Landwirthschaft so wichtige Frage zu lösen. In dieser Absicht haben Thär und mehrere andere Beobachter, zufolge ihrer Versuche, Zahlen festgestellt, welche die Verhältnisse dem Gewichte nach angeben, in denen die verschiedenen Futterarten einander substituirt werden können. Diese Zahlen sind wahre Aequivalente, sie geben z. B. an, dass diese oder jene Menge Heu oder Wurzeln durch eine gewisse Menge Blätter oder Körner ersetzt werden könne um auf gleiche Weise einen Mastochsen oder ein Ackerpferd zu nähren.

Indessen begegnet man bei Vergleichung der verschiedenen Angaben über dieselbe nährende Substanz sehr beträchtlichen Abweichungen. Diess kann auch nicht anders sein, denn es ist unmöglich, dass die Beobachtungen, deren Resultate die aufge-

*) Eine kurze Notiz über diese wichtige Arbeit wurde bereits in diesem Journ. Bd. X. S. 119 gegeben.

stellten Zahlen sind, unter ganz gleichen Umständen angestellt worden sein sollten, und dann ist es sehr schwer, genau den günstigen oder nachtheiligen Einfluss zu schätzen, den eine Veränderung in der Art der Fütterung auf die Thiere hervorbringt; es handelt sich darum anzugeben, ob ein Ochse an Fleisch zugenommen, ob ein Pferd an Kraft gewonnen oder verloren hat. Ungeachtet dieser Unvollkommenheiten sind diese Aequivalente aber dennoch sehr nützlich und sie leiten noch immer die Oekonomen, welche nicht die Neigung oder auch nicht die Mittel haben, sich durch eigne Versuche zu überzeugen. Alle vegetabilischen Substanzen, welche zur Nahrung von Thieren dienen, enthalten eine gewisse Menge stickstoffhaltiger Bestandtheile. Man weiss aus den schönen Versuchen von Magendie, dass stickstofffreie Nahrungsmittel nicht geeignet sein würden, das Leben zu unterhalten. Die Versuche dieses berühmten Physiologen beweisen, dass Thiere, die blos mit stickstofffreien Nahrungsmitteln gefüttert werden, abmagern und endlich sterben. Das Mehl der Cerealien enthält einen Bestandtheil, welcher seiner Natur nach den stickstoffhaltigen thierischen Substanzen gleicht. Dieses Princip, das zuerst von Beccaria in den Getreidearten aufgefunden wurde, wird mit dem Namen *Gluten* oder *Kleber* bezeichnet. Später fand Rouelle in den meisten Pflanzensäften eine in der Hitze gerinnbare Substanz, die in dieser Beziehung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Eiweissstoffe der Eier zeigt. Diese Substanz nannte Einhoff *thierisch-vegetabilische Materie* und er versuchte ihre Menge bei der Analyse verschiedener Nahrungspflanzen zu bestimmen. Einhoff glaubte und theilte diese Meinung mit allen seinen Zeitgenossen, dass der Zucker, das Gummi, das Stärkmehl und das thierisch-vegetabilische Princip vereinigt den nährenden Gehalt einer Pflanze ausmachten. Von dieser Idee ausgehend suchte er die nährende Kraft verschiedener Vegetabilien aus den verschiedenen Mengen dieser Materien zusammengenommen zu bestimmen. Zur Zeit da Einhoff diese Analysen anstellte, war die von Magendie entdeckte wichtige Thatsache noch unbekannt. Heut zu Tage aber darf man als ausgemacht betrachten, dass eine Pflanze, die neben ihrer Holzfaser nur Zucker, Stärkmehl oder Gummi enthielte, nicht als Nahrungsmittel betrachtet werden könnte. Man muss vielmehr

zugeben, dass die nährende Kraft vorzüglich in dem Gluten und dem Pflanzeneiweiss ihren Sitz hat, und alles veranlasst uns zu glauben, dass eine vegetabilische Substanz um so nahrhafter ist, je mehr sie von diesen animalisirten Bestandtheilen enthält. So steht die Qualität des Mehles der Getreidearten im Verhältnisse zur Quantität des Glutens, welchen sie enthalten, und die Hülsenfrüchte sind deshalb nährender als die Körner der Cerealien, weil sie reicher an stickstoffhaltigen Bestandtheilen sind als diese. Es geht hieraus hervor, dass die nährende Kraft einer Pflanzensubstanz proportional sein muss ihrem Stickstoffgehalte. Allerdings können nicht alle stickstoffhaltigen Pflanzensubstanzen als Nahrungsmittel dienen, die Chemie hat uns vielmehr auch solche kennen gelehrt, welche heftige Gifte oder energische Arzneimittel sind, allein diese finden sich nicht in bestimmbarer Menge in den Nahrungspflanzen, und man kann annehmen, dass keine von den als Nahrungsmittel bekannten Pflanzen irgend ein schädliches Princip enthalte.

Wir nehmen also zunächst an, dass die nährenden Eigenschaften der Futterpflanzen ihren stickstoffhaltigen Bestandtheilen angehören und dass demnach die nährende Kraft proportional ist ihrem Stickstoffgehalte. Wir werden im weiteren Verfolg dieser Arbeit sehen, dass die Aequivalentzahlen, welche aus dem Stickstoffgehalte der Futterarten abgeleitet sind, sich sehr häufig denen nähern, welche aus dem Mittel praktischer Versuche hergenommen sind, und ich hege die Hoffnung, dass die Zusammenstellung der Aequivalente, welche sich auf das von mir aufgestellte theoretische Princip gründen, mit Vortheil an die Stelle der durch die Beobachtungen erhaltenen treten wird und dass die Zahlen, welche ich für solche Nahrungsstoffe aufgestellt habe, die noch nicht der Gegenstand vergleichender Versuche gewesen sind, durch die Erfahrung nicht umgestossen werden dürften.

Ich habe mich bei meinen Versuchen darauf beschränkt, den Stickstoffgehalt zu bestimmen und absichtlich die andern Bestandtheile vernachlässigt. Eine vollständige Analyse würde meine Arbeit beträchtlich verlängert haben ohne ihr Interesse bedeutend zu vermehren. Die Holzfaser, das Gummi, das Stärkmehl, der Zucker, welche fast in allen Pflanzen vorkommen, haben bei-

nahe eine gleiche Zusammensetzung, ich würde also immer nahe gleiche Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erhalten haben. Dagegen habe ich mit Genauigkeit den Wassergehalt der Vegetabilien bestimmt und die Untersuchung auf den Stickstoffgehalt wurde immer erst vorgenommen, nachdem die Substanzen lange Zeit bei der Siedhitze des Wassers getrocknet worden waren. So konnte ich dann die verhältnissmässige Menge des Stickstoffs in den Futterarten sowohl im getrockneten als im ungetrockneten Zustande bestimmen.

Ich habe die Untersuchung damit begonnen, dass ich den Gluten des Getreides analysirte. Dieses Princip existirt in sehr vielen vegetabilischen Substanzen und was man Eiweissstoff, Kässtoff der Vegetabilien nennt, sind gewiss nur leichte Modificationen desselben Stoffes. Die Elementarzusammensetzung des Gluten war überdiess unbekannt und man wusste nur, dass er Stickstoff enthalte.

Der nach dem Verfahren von Beccaria dargestellte Gluten ist ein Gemenge verschiedener Substanzen. Nach Berzelius enthält er Stärkmehl, welches vom Auswaschen zurückgeblieben ist, Eiweissstoff, Gluten, und ein anderes in geringer Menge darin enthaltenes Princip, das man Pflanzenleim genannt hat. Um das Product rein zu erhalten, wurde Beccaria's Gluten mit siedendem Alkohol behandelt, die Flüssigkeit abgegossen und erkalten gelassen. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchig, es setzt sich Gummi und etwas Leim ab. Man setzt kalten Alkohol hinzu, um gewiss zu sein, dass alles Gummi gefällt wird, filtrirt und dampft ab.

Der bei 100° getrocknete Gluten ist sehr spröde, durchsichtig, blassgelblich. Er brennt, indem er einen Anfang von Schmelzung erleidet, unter Verbreitung des Geruches brennender thierischer Materien.

Zur Bestimmung des Stickstoffes bediente ich mich in allen meinen Versuchen der Methode von Dumas.

1) 0,300 Gluten gaben : Kohlensäure 0,586, Wasser 0,205

2) 0,300 gaben: Kohlensäure 0,581, Wasser 0,205

1) 0,300 gaben: Stickstoff 36,1 Cubiccentimeter bei 8° und 741 Millimeter Barometerstand tb. 12°5

2) 0,300 gaben: Stickstoff 36,3 bei 5° und 730 Mill. tb. 12°5.

	1.	2.
Kohlenstoff	0,540	0,535
Wasserstoff	0,075	0,076
Sauerstoff	0,239	0,245
Stickstoff	0,146	0,144
	1000	1000.

Diese Zusammensetzung nähert sich der des thierischen Eiweisses; die nach Gay-Lussac und Thenard ist:

Kohlenstoff	0,529
Wasserstoff	0,075
Sauerstoff	0,240
Stickstoff	0,157
	1000.

Heu.

Ich gehe nun zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der einzelnen Futterarten über und da das Heu gewöhnlich als Vergleichungspunct dient, so beginne ich mit diesem.

Das angewandte Heu war von guter Qualität und kam von sehr gut gehaltenen Wiesen.

14,75 Grm. neun Stunden lang bei der Temperatur des siedenden Wassers getrocknet *), vorloren 1,95 Gr. Wasser = 0,112.

0,600 Gr. getrocknetes Heu gaben 8,3 Cb. C. Stickstoff bei 12° u. 740 M. Bar. Das getrocknete Heu enthielt 0,0118 Stickstoff, das Heu wie es angewendet wird, 0,0104.

Nach Thaer braucht eine Kuh von mittlerer Grösse, wenn sie kein anderes Futter erhält, 6 Kilogrammen Heu, um sich kräftig zu erhalten und 10 Kilogrammen, wenn sie melkend ist. Auf der Oekonomie, wo ich wohne, rechnet man die Ration einer melkenden Kuh, die nur mit Heu gefüttert wird, zu 12½ Kilogram.

Wir wollen das Aequivalent des Heues gleich 100 setzen.

Klee.

Der Klee war auf einem guten hinreichend gegipsten Boden gewachsen und in der Blüthe geschnitten worden. Er war in sehr günstiger Witterung getrocknet.

*) Alle Austrocknungen wurden auf gleiche Weise vorgenommen.

15,07 Gr. verloren beim Trocknen 2,5° Wasser = 0,166.

0,600 Gr. gaben 10,8 Cb. C. Stickstoff bei 13° u. 739 M. Barometerstand.

Der Klee enthielt im getrockneten Zustande 0,0217 Stickstoff, im gewöhnlichen 0,0176; sein Aequivalent ist 60.

Es können also 60 Th. in der Blüthe geschnittener Klee bei der Ernährung des Viehes 100 Th. gewöhnliches Heu ersetzen. Thaer bestimmt das Aequivalent des Klees auf 90. Die Differenz zwischen beiden Zahlen rührt unstreitig zum Theil daher, dass der von mir angewandte Klee besser getrocknet war.

Die Zeit, in welcher man den Klee schneidet, hat grossen Einfluss auf den Verlust, den er beim Trocknen erleidet. Wenn er eben blühen will, gesammelt, verliert er beim Trocknen $^4/_5$ seines Gewichts, bei einer spätern Epoche nur $^3/_4$. Nach dem Mittel dieser Resultate glaubt man gewöhnlich, dass 100 Th. Klee sich beim Trocknen in der Luft auf 22 Th. reduciren. Wendet man diess auf den von mir untersuchten Klee an, so findet man, dass er im frischen Zustande 0,005 Stickstoff enthält; sein Aequivalent wird dann 208.

Luzerne.

26,03 Grm. Luzerne bei sehr günstiger Witterung getrocknet, verloren bei 100° getrocknet 4,31 Wasser = 0,166.

0,600 Grm. gaben 8,5 Cb. C. Stickstoff bei 9° und 741 Mm. Barometerstand.

Die getrocknete Luzerne enthält Stickstoff 0,0166, im gewöhnlichen Zustande 0,0138. Ihr Aequivalent ist 75.

Thaer giebt als Aequivalent der Luzerne 90. Es ist indessen bekannt, dass dieses Futter dem Klee etwas nachsteht.

Die grüne Luzerne erleidet beim Trocknen an der Luft einen etwa gleich grossen Verlust als der Klee, also muss sie im frischen Zustande 0,003 Stickstoff enthalten; ihr Aequivalent würde dann sein 347.

Wickenkraut an der Luft getrocknet (Fanes de vesces).

13,42 Gr. verloren bei 100° 1,7 Wasser = 0,110.

0,600 Grm. gaben 8 Cb. C. Stickstoff bei 11,5° u. 742 M. Barometerstand.

Die Wicke enthält demnach bei 100° 0,0157 Stickstoff, im gewöhnlichen Zustande (an der Luft getrocknet) 0,0141. Ihr Aequivalent ist 74.

Die Wicke wird gewöhnlich grün verfüttert. Thaer giebt als ihr Aequivalent 116. Wenn sie aber an der Luft die Hälfte ihres Gewichts verliert, so wird Thaer's Aequivalent 83.

Stroh der Cerealien.

Folgendes sind die Resultate der Untersuchung verschiedener Stroharten.

Weizenstroh. 15,27 Grm. verloren bei 100° 2,94 Grm. Wasser = 0,193. 0,600 Gr. gaben 1,7 Cb. C. Stickstoff bei 13,6° und 747,8 M. Barometerstand. Das Thermometer aber am Barometer 30°.

Roggenstroh. 14,17 Gr. verloren bei 100° 1,75 Wasser = 0,122. 0,600 Grm. gaben 1,2 Cb. C. Stickstoff bei 30° u. 747 M. Barometerstand.

Haferstroh. 12,26 Grm. verloren bei 100° 2,58 Grm. Wasser = 0,210. 0,600 Grm. gaben 1,8 Cb. C. Stickstoff bei 13° und 744,8 M. Barometerstand.

Gerstenstroh. 15,42 Grm. verloren bei 100° 1,70 Wasser = 0,110. 0,600 Grm. gaben 1,3 Cb. C. Stickstoff bei 14° u. 750 M. Barometerstand.

Hieraus ergiebt sich:

Das Weizenstroh enthält Stickstoff im trocknen Zustande 0,0030, im gewöhnlichen Zustande 0,0020. Aequivalent 520.

Das Roggenstroh enthält Stickstoff im trocknen Zustande 0,0020, im gewöhnlichen Zustande 0,0017. Aequivalent 611.

Das Haferstroh enthält Stickstoff im trocknen Zustande 0,0036, im gewöhnlichen 0,0019. Aequivalent 547.

Das Gerstenstroh enthält Stickstoff im trocknen Zustande 0,0026, im gewöhnlichen Zustande 0,0020. Aequivalent 520.

Die Schriftsteller stimmen durchaus nicht über das nährende Vermögen des Strohes überein, die einen zu denen Davy gehört, behaupten, dass es nicht nährend sei und dass, wenn man es mit andern Futtersubstanzen verfüttere, es blos als Ausfüllungsmittel diene. Andere, wie Block, betrachten es dagegen als wirkli-

ches Nahrungsmittel und letzterer geht so weit, dass er 200 als das Aequivalent des Strohes angiebt. Indessen ist es nach den Erfahrungen im Elsass gewiss unmöglich, zu glauben, dass 100 Theile Heu durch 200 Th. Stroh ersetzt werden könnten.

Desenungeachtet kann aber doch das Stroh der Cerealien als Nahrungsmittel betrachtet werden. Es giebt Orte, wo man im Winter dem Viehe gar keine andere Nahrung reicht, die Thiere kommen aber dabei von Fleisch und Kräften. Thaer, welcher diese Bemerkungen gemacht hat, fügt hinzu, wenn man diese nachtheilige Erfahrungen nicht überall mache, diess daher komme, dass das Stroh nährende Kräuter eingemengt enthalte, und dass die Aehren noch Körner enthalten. Bisweilen lässt man sogar absichtlich eine gewisse Menge Hafer im Stroh zurück. Unter Berücksichtigung der Beobachtungen Thaer's über die Ernährung von Kühen mittelst eines Gemenges von Heu und Stroh kann man das Aequivalent nicht niedriger als 400 annehmen.

Kartoffeln.

Sie waren in einem dem Kartoffelbau sehr günstigen Boden gewachsen und wurden kurze Zeit nach ihrer Herausnahme aus der Erde untersucht.

30 Grm. verloren beim Trocknen 27,70 Wasser = 0,923.

0,500 Grm. getrocknet gaben 7,3 Cb. C. Stickstoff bei 5° und 751,2 M. Barometerstand.

Die Kartoffel enthält Stickstoff im trocknen Zustande 0,0180, im gewöhnlichen Zustande aber 0,0037. Aequivalent 281.

Thaer giebt 200 als Aequivalent, aber die von ihm angewandten Kartoffeln waren wenig wässerig.

Erdäpfel (Topinambours).

30 Grm. Erdäpfel verloren beim Trocknen 24,23 Wasser = 0,755.

0,500 Gr. getrocknet gaben Stickstoff 9,3 Cb. C. bei 6° und 743 M. Barometerstand.

Sie enthalten Stickstoff, im getrockneten Zustande 0,0220, im gewöhnlichen 0,0042. Aequivalent 248. Block giebt dasselbe zu 205 an.

Die Erdäpfel werden im Elsass sehr geschätzt, man betrachtet sie als eben so nährend wie die Kartoffeln. Sie bekommen auch den Pferden sehr gut.

Weisser Kopfkohl (choux pommés blancs) *auf sehr gut gedüngtem Boden gewachsen.*

30 Gr. verloren beim Trocknen 27,70 Wasser = 0,923. 0,500 Gr. getrocknet gaben 16,7 Cb. C. Stickstoff bei 7° und 740 M. Barometerstand.

Da diese Quantität ausserordentlich gross erschien, wurde die Analyse mehrmals wiederholt, aber immer übereinstimmende Resultate erhalten.

Es enthält also der Kohl im trocknen Zustande 0,0370 Stickstoff, im gewöhnlichen 0,0028. Aequivalent 371. Nach Thaer können bei der Mastung eines Ochsen 30—35 Pf. Heu durch 150 weissen Kohl ersetzt werden, woraus sich das Aequivalent zu 429 ergiebt.

Der grosse Stickstoffgehalt des getrockneten Kopfkohls zeigt, dass derselbe ein vortreffliches Nahrungsmittel sein muss, und man trocknet in der That die Blätter desselben für den Winter in Oefen.

Mohrrüben.

30 Grm. verloren beim Trocknen 26,28 Wasser = 0,876.

0,500 Grm. getrocknet gaben 10,2 Cb. C. Stickstoff bei 5° und 746 M. Barometerstand.

Sie enthalten im trocknen Zustande Stickstoff 0,0240, im gewöhnlichen 0,0030. Aequivalent 347.

Thaer giebt nach seinen praktischen Resultaten 300, Middleton 338 für das Aequivalent der Mohrrübe.

Die Mohrrübe wird allgemein als eine der besten Futterarten betrachtet. Ein Ackerpferd, welches täglich 8 Pfd. Heu und 70 Pfd. Mohrrüben erhält, bleibt vortrefflich bei Kräften.

Runkelrübe.

Die untersuchte Runkelrübe wird seit langer Zeit im Elsass als Futter angebaut.

30 Gr. verloren beim Trocknen 27,15 Wasser = 0,905.

0,500 getrocknet gaben 11,2 Cb. C. Stickstoff bei 5° und 740 M. Barometerstand.

Sie enthält Stickstoff im trocknen Zustande 0,0270, im gewöhnlichen 0,0026. Aequivalent 400.

Einhoff und Thär geben als Aequivalent 460, Schwartz 333, Mittelzahl: 397.

Weisse Rüben (Navets).

30 Grm. verloren beim Trocknen 27,55 Wasser = 0,918.

0,500 Grm. getrocknet gaben Stickstoff 9,3 Cb. C. bei 5° und 746 M. Barometerst.

Sie enthält im trocknen Zustande, Stickstoff 0,0220, im gewöhnlichen Zustande 0,0017. Aequivalent 612.

Die Schriftsteller sind sehr getheilt über das Aequivalent der weissen Rübe.

Thär giebt nach seinen Versuchen	455	Mittelz. 607.
Nach Einhoff's Angaben findet derselbe Schriftsteller . : .	526	
Middleton giebt an	800	
Murre nach seinen Versuchen	667	

Obgleich die weisse Rübe ein wenig nährendes Futter ist, so kann sie doch zur Mastung dienen, allein sie muss in sehr grosser Menge angewandt werden. In einigen Gegenden Englands rechnet man, dass ein Mastochse täglich ⅓ seines eigenen Gewichts Rüben erhalten muss. Bei der Fütterung der Kühe ersetzt Thär 22 Pfd. Heu durch 100 Pfd. dieser Wurzeln.

Kleine weisse Bohnen (Féveroles, petites fèves).

20 Grm. verloren beim Trocknen 1,58 Grm. Wasser = 0,079.

0,600 Gr. gaben 28 Cb. C. bei 9,5° und 740 M. Bar.

Sie enthalten getrocknet Stickstoff 0,0550, ungetrocknet 0,0511. Aequivalent 20.

Die weissen Bohnen werden als eines der kräftigsten Nahrungsmittel betrachtet. Man wendet sie zur Mästung der Schweine an. Ihr Aequivalent ist noch von keinem Schriftsteller angegeben.

Erbsen.

20 Gr. verloren beim Trocknen 3,35 Gr. Wasser = 0,167.

0,38 gaben Stickstoff 22 Cb. C. bei 9,2° und 738,5 M. Barometerstand.

Sie enthalten getrocknet Stickstoff 0,0408, im gewöhnlichen Zustande 0,0340. Aequivalent 31. Block giebt das Aequivalent nach praktischen Resultaten zu 30.

Weisse Schminkbohnen (Haricots blancs).

10 Gr. verloren bei 100° 0,50 Wasser = 0,050.

0,522 gaben Stickstoff 19,7 Cb. C. bei 7° und 738,9 M. Barometerst.

Getrocknet, Stickstoffgehalt 0,0430, ungetrocknet 0,0408. Aequivalent 25.

Die grossen Bohnen werden selten als Futter angewandt, gewöhnlich nur im gekochten Zustande. Es ist bekannt, dass sie sehr nährend sind, indessen hat man ihr Aequivalent noch nicht ermittelt.

Linsen.

10 Grm. verloren beim Trocknen 0,90 Wasser = 0,090.

0,558 gaben Stickstoff 21 Cb. C. bei 9° und 733 M. Barometerst.

Getrocknet, Stickstoff 0,0440, ungetrocknet 0,0400. Aequivalent 26.

Wicken.

20 Grm. vorloren beim Trocknen 2,93 Gr. Wasser = 0,146.

0,608 gaben Stickstoff, 26,5, Cb. C. bei 7° und 732 M. Barometerst.

Die Wicken enthalten getrocknet Stickstoff 0,0513, im gewöhnlichen Zustande 0,0437. Aequivalent 24.

Die Wicken gelten für ein vortreffliches Futter; man giebt sie geschroten den Pferden.

Oelkuchen (Tourteau de graines de colza).

Es ist diess der ausgepresste Rübsaamen, wie er aus der Presse kommt. Die Anwendung der Oelkuchen bei der Viehmast gewährt sehr grosse Vortheile, man verbindet sie gewöhnlich mit Knollen und Wurzeln, z. B. Kartoffeln, Rüben u.s.w.

Es ist völlig erwiesen, dass die Oelkuchen, in gewisser Quantität den andern Futterarten beigemengt, die nährende Kraft derselben vermehren.

10 Gr. verloren beim Trocknen 1,05 Gr. = 0,105.

0,500 Gr. gaben Stickstoff 22,7 Cb. C. bei 5° und 748,8 M. Barometerst.

Der Oelkuchen enthält getrocknet Stickstoff 0,0550, im gewöhnlichen Zustande 0,0492. Aequivalent 21.

Mais.

Der angewendete Mais war im Elsass geerntet, ich führe dieses an, weil es möglich wäre, dass der Mais nicht unter allen Climaten die gleiche Zusammensetzung hätte.

10 Gr. verloren beim Trocknen 1,80 Wasser = 0,180.

0,617 Grm. gaben Stickstoff 10,3 Cb. C. bei 9° und 738 M. Barometerst.

Es enthält getrocknet Stickstoff 0,0200, im gewöhnlichen Zustande 0,0164. Aequivalent 63.

Ich habe Gelegenheit gehabt eine grosse Anzahl Maulthiere zu füttern, die fortwährend arbeiteten. Die Mais-Ration betrug ½ Arroben (etwa 13 Liter). Diese Thiere erhielten während ihres Aufenthalts in den Bergwerken gar kein anderes Futter. Wenn man annimmt, dass ein Maulthier täglich 22 Pfd. Heu braucht, so würde das Aequivalent des Mais 59 sein.

Buchweizen.

Der untersuchte Buchweizen war aus den sandigen Gegenden in der Umgebung von Hagenau.

10 Grm. verloren beim Trocknen 1,25 Grm. Wasser = 0,125.

0,490 gaben Stickstoff 10 Cb. C. bei 7° und 742,1 M. Barometerst.

Er enthält im trocknen Zustande Stickstoff 0,0240, im gewöhnlichen Zustande 0,0210. Aequivalent 50.

Weizen.

Er war aus einer der Cultur der Cerealien vorzüglich günstigen Gegend.

20 Grm. verloren beim Trocknen 2,10 Grm. Wasser = 0,105.

0,600 Gr. gaben getrocknet Stickstoff 12 Cb. C. bei 7° nd 734,5 M. Barometerst.

Zwei Analysen bestätigten dieses Resultat.

Der Weizen enthält getrocknet Stickstoff 0,0238, im ge-öhnlichen Zustande 0,0213. Aequivalent 49. Diese Zahl ntfernt sich sehr von der, welche Block angiebt, denn nach iesem würde das Aequivalent 27 sein.

(Nach einer Mittheilung im „Echo du monde savant" hat ch Payen neuerlich auf Veranlassung der Société d' Agri-ulture de la Marne mit der Untersuchung von mehreren Wei-ensorten beschäftigt, die auf gleiche Weise und auf gleichem oden cultivirt worden. Er fand bei der Untersuchung von Sorten (polnischem, Landweizen (blé de pays), Sommerweizen blé de mars) und Dreifaltigkeitsweizen (blé de trinité ou de 0 jours), dass der Klebergehalt zwischen 0,022 — 009 wech-elte. Um zu erfahren, ob zwischen den härtesten und den eichsten Weizensorten Unterschiede im Klebergehalte Statt nden, untersuchte er Weizen von Taganrog, von Odessa und us Polen einerseits und den weissesten von den Pariser Mül-ern verwendeten Weizen andererseits. Er fand im ersteren 0,029 — 0,031, im letzten nur 0,019 — 0,020 Stickstoff. D. H.)

Roggen.

20 Grm. Roggen verloren beim Trocknen 2,30 Grm. Was-ser = 0,110.

0,606 gaben Stickstoff 11,7 Cb. C. bei 7° und 733 M. Barometerst.

Der Roggen enthält getrocknet Stickstoff 0,0229, im ge-wöhnlichen Zustande 0,0204. Aequivalent 51. Block nimmt ls dessen Aequivalent 33 an.

Gerste.

20 Gr. verloren beim Trocknen 2,65 Wasser = 0,132.

0,623 gaben Stickstoff 10,9 Cb. C. bei 7° und 734 M. arometerst.

Getrocknet enthält sie Stickstoff 0,0202, im gewöhnlichen ustande 0,0176. Aequivalent 59.

Nach Einhoff ist das Aequivalent der Gerste	69	Mittelz. 54
Nach Block	33	

Hafer.

Ich habe den Hafer in dem Zustande untersucht, wie ı ihn den Pferden giebt.

20 Gr. verloren beim Trocknen 2,48 Grm. Wasser = 0,1

0,630 gaben Stickstoff 11,7 Cb. C. bei 5,5° und 732 Barometerstand.

Der Hafer enthält getrocknet Stickstoff 0,0222, im gewö lichen Zustande 0,0192. Aequivalent 54.

Einhoff nimmt das Aequivalent an zu	83	Mittelz. 6
Block	39	

Weizenmehl.

Dieses Mehl war von dem oben erwähnten Weizen be tet. Das Mehl der Cerealien wird dem Viehe stets unterm gegeben. Wenn die Thiere schwere Arbeit haben, so mi man einige Pfunde unter das gewöhnliche Futter.

10 Gr. verloren beim Trocknen 1,25 Grm. Wasser 0,125.

Es enthält getrocknet Stickstoff 0,0260, ungetrocknet 0,0 Aequivalent 46.

Gerstenmehl.

Das Mehl war von der obigen Gerste bereitet.

10 Grm. verloren beim Trocknen 1,30 Grm. Wasser 0,130.

0,500 Grm. gaben 9,3 Cb. C. Stickstoff bei 5° und M. Barometerst.

Das getrocknete Mehl enthält Stickstoff 0,0220, ungetro net 0,0190. Aequivalent 55.

... und deren Aequivalente

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der ...enen Resultate.

...stanzen.	Verlor. Wasser während des Trocknens bei 100°	Gehalt an Stickstoff der getrockneten Substanz	Stickstoffgehalt der nicht getrockneten Substanz	Theoretisches Aequivalent	Praktisches Aequivalent	Schriftsteller, welche die praktischen Aequivalente bestimmt haben.
...hnl. Heu	0,112	0,0118	0,0140	100	100	
...r Klee in Blüthe ge-...tten	0,166	0,0277	0,0176	80	90	Thär
...r Klee			0,0050	208		
...ne	0,166	0,0168	0,0138	75	90	Thär
... Luzerne			0,0080	347		
...	0,110	0,0157	0,0141	74	88	Thär
...nstroh	0,193	0,0030	0,0020	520	400	—
...nstroh	0,125	0,0020	0,0017	611	400	
...stroh	0,210	0,0036	0,0019	547	400	
...estroh	0,110	0,0028	0,0020	520	400	
...ffeln	0,925	0,0180	0,0037	281	200	
...fel	0,755	0,0220	0,0042	248	205	Block
...öpfe	0,923	0,0370	0,0038	371	429	Thär
...üben	0,876	0,0240	0,0030	347	310	Thär 300, Midleson 338
...lrüben	0,905	0,0270	0,0026	400	397	Einhof, Thär, Schwarz
...e Rüben	0,918	0,0220	0,0017	612	607	Einhoff, Thär, Midleson, Murre
...e Bohnen	0,079	0,0550	0,0511	20		
...n	0,167	0,0408	0,0340	31	30	Block
... Schmink-...en	0,056	0,0430	0,0408	25		
...n	0,090	0,0440	0,0400	26		
...en	0,146	0,0513	0,0437	24		
...chen	0,105	0,0550	0,0492	21		
... Korn	0,180	0,0200	0,0164	63	59	
...weizen	0,125	0,0240	0,0210	50		
...en	0,105	0,0238	0,0213	49	37	Block
...en	0,110	0,0229	0,0204	51	33	—
...e	0,132	0,0202	0,0176	59	54	Einhoff, Block
...	0,124	0,0222	0,0192	54	61	— —
...enmehl	0,125	0,0260	0,0227	46		
...enmehl	0,130	0,0220	0,0190	55		

Unter den Substanzen in der vorstehenden Tabelle befi sich einige, die fast ausschliesslich zur Nahrung der Mens dienen. Da es nützlich sein kann, diese Nahrungsmitte Bezug auf ihren Stickstoffgehalt zu vergleichen, so habe die folgende Tabelle zusammengestellt, die ich später noch zudehnen beabsichtige. Ich nehme als Basis das Weizenr dessen Aequivalent = 100 gesetzt ist. Da die Blätter, V zeln und Knollen, wenn sie bei 100° getrocknet worden gemahlen werden können, so bezeichne ich die so getrockı Substanzen als Mehl.

Substanzen.	Aequivalente.
Weizenmehl	100
Weizen	107
Gerstenmehl	119
Gerste	130
Roggen	111
Buchweizen	108
Mais	138
Weisse Bohnen	44
Erbsen	67
Schminkbohnen	56
Linsen	57
Weisser Kopfkohl . . .	810
Kohlmehl	83
Kartoffeln	613
Katoffelmehl	126
Mohrrüben	757
Mohrrübenmehl	95
Weisse Rüben	1335.

II.

Ueber die gelbe Farbe der Blätter im Herbste.

Die bekannte Erscheinung des Gelbwerdens vieler Laub-
ten hat Macaire Prinsep dadurch zu erklären versucht,
ss das Laub im Herbste aufhöre, Sauerstoff zu entwickeln,
für aber Sauerstoff aufnehme und eine Säure entwickele,
lche die Ursache der Färbung sei. Diese Säure soll durch
kali wieder weggenommen werden können. Indessen sind
se Angaben unrichtig, gelbes Laub wird durch kein Re-
ionsmittel wieder grün, rothgewordenes aber wird grün, weil
: rothe Farbstoff mit Alkali grüne Verbindungen liefert.
ess hat Berzelius *) veranlasst, einige Versuche über die
rbe des durch die Herbstkälte veränderten Laubes anzustellen.
i den Versuchen diente besonders das reine citronengelbe Laub
n Pyrus communis, welches frisch in einer Flasche mit Al-
hol von 0,833 bedeckt und 48 Stunden damit in Berührung
elassen wurde. Der Alkohol färbte sich gelb; das Laub war
lässer geworden. Wurde der Alkohol abgegossen, so färbte
ich das Laub da, wo es von der Luft berührt wurde, braun.
Neuaufgegossener Alkohol färbte sich jedes Mal gelb, wurde
las Laub zuletzt mit Alkohol gekocht, so färbte es sich zwar
noch, gelatinirte aber während des Erkaltens **).

Die kalten Infusionen wurden bis auf $1/8$ abdestillirt, wor-
auf sich während dem Erkalten eine körnige Substanz abschied.
Nach Abscheidung derselben wurde die Destillation fortgesetzt,
bis nur das Wasser der natürlichen Feuchtigkeit der Blätter
übrig war. Auf der braungelben Flüssigkeit schwamm nun
eine gelbe weiche schmierige Substanz, welche, gleichwie die

*) Annalen der Pharmacie Bd. XXI, S. 257.

**) Die Ursache ist ein dem untersuchten Laube wahrscheinlich eigenthümliches Fett, welches nach dem Auswaschen mit kaltem Spiritus und neuen Auflösungen und Waschungen farblos erhalten wird. Es ist trocken milchweiss, bildet kreideähnliche Klumpen, fühlt sich weich an und ist geruch- und geschmacklos. Es schmilzt ohne zähe zu werden bei 75°, ist unlöslich im Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol. Die in der Siedhitze gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zur durchscheinendem Gallerte. Von kaltem Aether wird es mehr als von Alkohol gelöst. In kaustischem Kali ist es unlöslich. Im verschlossenen Raume destillirt es unverändert.

Körner, den gelben Farbstoff der Blätter enthält. Die Körner, welche dieselbe Substanz zu sein schienen, zeigten unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation und konnten mit den Fingern zu einem gelben schmierigen Fett ausgestrichen werden. Dieses Fett ist mit einer kleinen Menge eines fetten Oels oder mit einer andern fetten Substanz vermischt. Von ersterem kann es durch Digestion mit schwacher Kalilauge befreit werden, welche nur wenig von dem gelben Fett auflöst und das Oel verseift. Aus der Lauge werden die gelblichen fetten Säuren durch Salzsäure gefällt, die man dann in sehr verdünntem kaustischem Ammoniak, z. B. 5 — 6 Tropfen Ammoniak mit einer Unze Wasser, daraus ausziehen kann, so dass sie hierauf farblos wieder gefällt werden können. Von dem letzteren oder festen Fett kann es durch Auflösen in kaltem Alkohol befreit werden, worin es nämlich ungelöst zurückbleibt. Von beiden Fetten hat es jedoch der Verf. nicht absolut frei erhalten können. So wie er es erhielt, bildet es ein schmieriges gelbes Fett, welches leicht schmelzbar ist und schon bei + 42° flüssig wird, worauf es wieder erstarrt und durchscheinend dunkelgelb wird. Unzersetzt kann es nicht verflüchtigt werden, bei der trocknen Destillation giebt es etwas bräunliches in Alkohol schwer lösliches Fett und lässt Kohle zurück. Vom Wasser wird es nicht aufgelöst, übergiesst man es aber im geschmolzenen Zustande mit warmem Wasser, so wird es durchscheinend, etwas aufgebläht und blasser gelb als nähme es chemisch gebundenes Wasser auf. Unter Wasse der Luft und dem Lichte ausgesetzt, wird es vollkommen ge bleicht und in ein in Alkohol schwer lösliches Fett verwa delt, welches aus der siedend gesättigten Lösung in weiss Flocken wieder niederfällt. Das gelbe Fett wird von Alkoh wiewohl nicht in grosser Menge, aufgelöst. In der Lösu wird es nicht merklich gebleicht. Die Lösung wird dur Wasser zu einer blassgelben Milch, die sich schwierig kl Beim Verdunsten der Alkohollösung setzt es sich als eine körn krystallinische Masse ab. Von Aether wird es in gros Menge aufgelöst und hinterbleibt nach dem Verdunsten dur scheinend gelb. Mit concentrirter Schwefelsäure wird es bra und zum geringen Theile zu einer braungelben Flüssigkeit au gelöst, die durch Wasser grauweiss getrübt wird. Von kaustisch

Kali wird es nur in sehr geringer Menge gelöst; die Lösung wird, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, gebleicht. Aus der Lösung in Kali wird es durch Säuren in blassgelben, nicht sauren Flocken gefällt. Von kohlensauren Alkalien wird es fast gar nicht aufgelöst.

Dieser gelbe Farbstoff ist also ein eigenthümliches, zwischen fettem Oel und Harz stehendes Fett, welches ausgebleicht werden kann. Man kann es *Blattgelb*, *Xanthophyll* nennen. Wahrscheinlich entsteht es durch eine in Folge der Kälte veränderte Organisation des Blattes aus dem Blattgrün. Vergeblich hat aber der Verf. versucht, Blattgrün aus Blattgelb, oder umgekehrt zu erzeugen. Die braune Farbe des Laubes hat mit der gelben keine Gemeinschaft. Sie wird darin von einem Extract hervorgebracht, das durch die Einwirkung des Sauerstoffs braun wird, wobei der gebildete Absatz dem Laubscelett eine braune Farbe ertheilt, die weder durch Kalilauge ausgezogen, noch durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff zerstört werden kann.

III.

Ueber den rothen Farbstoff der Beeren und Blätter im Herbste.

Das Nachfolgende ist der Auszug einer mit der vorhergehenden im genauen Zusammenhange stehenden Arbeit, die wir ebenfalls Berzelius verdanken *).

a) Rother Farbstoff der Beeren.

Die rothe Farbe mehrerer Beeren hat man im Allgemeinen als eine durch eine Säure geröthete blaue Farbe betrachtet. Bei der Farbe der Beeren, welche ich untersucht habe, Kirschen (Prunus cerasus) und schwarze Johannisbeeren (Ribes nigrum) ist das aber nicht der Fall, beide enthalten denselben Farbstoff und dieser ist nicht blau. Vielleicht hat man diess deshalb vermuthet, weil der Saft mit essigsaurem Bleioxyd einen blauen Niederschlag giebt. Aber diese Niederschläge

*) Annalen der Pharmacie Bd. XXI, S. 262.

sind äpfelsaures und citronensaures Bleioxyd, womit der Farbstoff verbunden ist, und es kann dieser, noch etwas durch freie Säure verunreinigt, daraus mit einer genau getroffenen Menge von Schwefelwasserstoff ausgezogen werden und verhält sich dann nach Abscheidung der Säuren wie ich es beschreiben werde. Die Abscheidung der Säure erfolgt am besten mit fein geriebener Kreide, wodurch sich äpfelsaure und citronensaure Kalkerde abscheiden. Darauf setzt man etwas Kalk hinzu, um die neutrale äpfelsaure Kalkerde auszufällen. Dann vermischt man die filtrirte Flüssigkeit mit ein wenig essigsaurem Bleioxyds, trennt den sich bildenden blaugrünen Niederschlag, da er vielleicht noch äpfelsaures Bleioxyd enthält, und fällt dann erst die Flüssigkeit vollständig aus. Der grüne Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, so dass er vollständig damit bedeckt bleibt, um die Luft abzuhalten. Hierauf wird er durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingedunstet und der zurückbleibende Farbstoff in wasserfreiem Alkohol gelöst, wobei durch die Luft veränderter Farbstoff und Pectin oder Pectinsäure zurückbleiben. Durch Verjagung des Alkohols erhält man den Farbstoff als schön rothe, durchscheinende glänzende Masse. In diesem Zustand ist der Farbstoff in Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen löslich, aber unlöslich im Aether. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Wasserbade erhält man den Farbstoff wieder, aber es hat sich dann ein in Wasser weniger, in Alkohol sehr wenig löslicher Absatz gebildet von rothbrauner Farbe. Kalkmilch fällt aus der Lösung des Farbstoffs eine graugrüne Verbindung. Der noch nicht gefällte Farbstoff ist roth, aber von einer andern Nüance, weil er eine Verbindung von Kalkerde mit Ueberschuss des Farbstoffes enthält. Wäre die natürliche Farbe desselben blau, so müsste die Lösung blau und nicht roth seyn, weil nun alle freie Säure darin gesättigt ist. Dagegen giebt der Farbstoff mit äpfelsaurem und citronensaurem Bleioxyd eine hellblaue Verbindung, aber diese Farbe zeigt nichts von der eigenthümlichen Farbennüance des Farbstoffes. Die Lösung des Farbstoffes in Alkohol kann aufbewahrt werden, ohne dass ersterer sich oxydirt. Eben so wird er auch nicht oxydirt, so lange er sich in Berührung mit freien Säuren im Safte der

eren befindet. Der rothbraune Absatz ist in geringem Grade I mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich, von Alkali wird mit dunkelbrauner Farbe gelöst. Mit Ammoniak bildet er e neutrale lösliche und eine saure unlösliche oder schwer lösliche rothbraun gefärbte Verbindung. Die grünen neulen Verbindungen des reinen rothen Farbstoffes gehen an Luft im feuchten Zustande in diese braune über. Der iniederschlag aber erhält sich beim Waschen und Trocknen. a grünen Niederschlag, den Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) Bleiessig geben, nachdem daraus die Aepfelsäure mit kohlenrem Bleioxyd ausgeschieden ist, hat der Verf. 16 Jahre bewahrt.

b) Rother Farbstoff der Blätter im Herbste.

Alle Bäume und Sträucher, auf welchen man rothe Blätter ht, haben rothe Früchte, z. B. Sorbus aucuparia, Prunus cesus, Ribes grossularia var. rubra, Berberis vulgaris u. s. w. le rothe Farbe, welche sie enthalten, ist mit der vorhergehenen so nahe verwandt, dass man sie für identisch halten könnte. er Verfass. hat die Blätter von Kirschen und rothen Johanbeeren untersucht, welche letztere oft so roth waren, als ie reifen Beeren. Der Farbstoff wurde mit Alkohol ausgen, welcher nach dem Abdestilliren eine rothe Flüssigkeit zurückliess, die von gefälltem Harz und Fett abfiltrirt wurde. Sie wurde mit Wasser vermischt und darauf mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, wodurch ein anfangs grasgrüner n graubrauner Niederschlag entstand. Das essigsaure Bleioxyd wurde so lange hinzugefügt, als sich der Niederschlag noch veränderte und bis der zuletzt entstehende noch grün blieb. Er wurde dann abfiltrirt; das auf dem Filtrum Zurückbleibende ist eine Verbindung des Bleioxydes mit den Pflanzensäuren der Blätter und mit einem durch Oxydation entstandenen bräunlichen Farbstoffe. Der rückständige Farbstoff wurde mit schön grasgrüner Farbe durch Bleizucker gefällt, auf einem Filtrum gesammelt, wohl ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und im luftleeren Raume zur Trockne verdunstet.

Dieser Farbstoff, den man *Blattroth*, *Erythrophyll*, nennen könnte, wenn er nicht mit dem vorhergehenden identisch t, ist dem der Kirschen und schwarzen Johannisbeeren ganz

ähnlich, nur ist seine Farbe etwas dunkler und seine Verb dungen sind grün oder gelb, während die des Farbstoffes Kirschen grün oder blau sind. Der Absatz, welchen se Lösungen beim Abdampfen geben, ist heller rothbraun giebt heller gefärbte Verbindungen, die schwerer dunkeln. dessen ist unentschieden, ob diess Eigenthümlichkeiten Blätterfarbstoffes oder nicht vielmehr des Farbstoffes der rotl Johannisbeeren sind, die der Verf. nicht untersuchte. Blattroth zur Hälfte mit Kalkwasser ausgefällt, giebt ei grünen Niederschlag, während die Flüssigkeit blasser r wird. Auch dieser Farbestoff ist also ursprünglich nicht bl

---

IV.

Ueber die Theorie des Essigbildungsprocesses.

Von

J. Liebig.

(Aus den Annalen der Pharmacie Bd. XXI, S. 113.)

Nach der neueren Methode der Essigfabrication wird v dünnter Weingeist, dessen Oberfläche durch mechanische V richtungen ausnehmend vergrössert ist, mit atmosphärisc Luft bei einer Temperatur von 32 bis 36 Graden in Ber rung gebracht, und bei Gegenwart einer sehr geringen Me einer andern organischen Materie (Zucker, Malz u. s. w.), de Mitwirkung noch nicht hinlänglich erforscht ist, verwan sich der Weingeist in Essigsäure.

Aus der Zusammensetzung des Alkohols und der Ess säure ist hinlänglich klar, in welcher Art der erstere v ändert wird; es ist der Process der Verwesung in seiner re sten Form, d. h. eine Oxydation bei niederer Temperatur, sich nur auf denjenigen Bestandtheil erstreckt, welcher du seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ausgezeichnet ist. Zusammensetzung des Alkohols wird durch die For $C_4H_{10}O + Aq$; die der Essigsäure durch die Formel $C_4H_6O_3 +$ ausgedrückt. Die letztere enthält 4 Atom Wasserstoff weni und 2 Atom Sauerstoff mehr als der Alkohol. Die Wass

stoffentziehung geschieht durch den Sauerstoff der Luft; es ist klar, dass 2 Atom Sauerstoff hinzutreten müssen, um 4 Atom Wasserstoff von dem Alkohol hinwegzunehmen, und 2 andere Atome, um mit dem was übrig bleibt, Essigsäure zu bilden. Von dem Zeitpuncte an, wo der Alkohol 4 Atom Wasserstoff verloren hat, hört die weitere Einwirkung des Sauerstoffs auf diesen Bestandtheil auf, und es ist in diesem Falle die Verbindung $C_4H_6O + Aq$ entstanden, welcher Poggendorff den passenden Namen *Aldehyd* gegeben hat; der Aldehyd in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft absorbirt denselben mit ausserordentlicher Schnelligkeit, und verwandelt sich in Essigsäure. 1 Atom Aldehyd absorbirt hierbei 2 Atom Sauerstoff; 100 Pfd. Alkohol nehmen hierbei aus der Luft 69 Pf. Sauerstoff auf, und geben 169 Pfd. Essigsäure, von welcher eine Unze 424 Gran kohlensaures Kali sättigt. Es ist klar, dass 100 Pfund Alkohol (= 63 Litre = 31,5 Darmstädter Maas = 63 D. Maas Branntwein von 50 p. Ct. Tralles) verdünnt mit 2230 Pfd. Wasser 2400 Pfd. Essigsäure geben, von welcher die Unze 30 Gran kohlensaures Kali sättigt. Bei einer zweckmässigen Einrichtung der Essigbilder und bei Vereinigung aller der Essigbildung günstigen Bedingungen erhält man aus 63 Maas Branntwein 7 Ohm = 560 Maas Essig von der angegebenen Stärke und man verliert mithin $\frac{1}{15}$.

Wenn der zur Essigbildung verwandte Sauerstoff der atmosphärischen Luft entnommen wird, so bedarf man für jedes Pfd. Alkohol 241 Darmstädter Maas Sauerstoff, welche in 1,15 Cubikmeter enthalten sind. Für jedes Ohm (160 Litre) Essig von obiger Stärke wird mithin der Sauerstoff von 15 Cubikmeter (= 960 Cubikfuss Darmstädter Maas) Luft verzehrt, wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass die Luft ihres Sauerstoffs aufs vollkommenste beraubt wird.

In einem Raum von 12 Meter Länge (1 Meter = 4 Fuss D. M.) 8 Meter Breite und 4 Meter Höhe können ganz bequem 30 Essigbilder an drei Wänden untergebracht werden, welche in 17 Stunden 13 Ohm fertigen Essig (immer von obiger Stärke) liefern, zu dessen Bildung der Sauerstoff von 195 Cubikmeter Luft verwendet, verzehrt wird. Der Luftraum in diesem Local beträgt, das Volumen der Fässer nicht abgerechnet, 384 Cubikmeter. Jeder Essigbilder nimmt einen

Raum von 800 Cubikdecimeter (1600 Pfd. Wasser) ein; zwei Drittel von diesem Raum ist Holz und ein Drittel Luft, welche das Innere der Fässer erfüllt, es bleiben mithin für die Luft des Essiglocals 376 Cubikmeter Luft.

Wenn mithin das Zimmer hermetisch verschlossen wäre, so würde man, auf Kosten des Sauerstoffs der darin enthaltenen Luft, 25 Ohm Essig produciren können, in 32½ Stunden würde die Luft vollkommen ihres Sauerstoffes beraubt sein, und die Essigbildung würde aufhören. Es geht ferner aus dieser Betrachtung hervor, dass, wenn die Essigbildung fortwährend in gutem Gang erhalten werden soll, in je 32½ Arbeitsstunden die Luft des Locals vollständig erneuert, d. h. die entsauerstoffte Luft entfernt, und ein entsprechendes Volum frischer Luft zugeführt werden muss. Für jedes Ohm Essig müssen, wie schon erwähnt, 960 Cubikfuss Luft zugeführt, und für 17 Arbeitsstunden berechnet müssen jede Stunde in ein Local der angegebenen Grösse, wo 30 Essigbilder stehen, 1248 Cubikfuss Luft zugeführt werden.

In den meisten Essigfabriken, die ich zu sehen Gelegenheit hatte, sind Fenster und Thüren verschlossen und zwar so gut als möglich, *um an Brennmaterial zu ersparen, welches nöthig ist, um die constante Temperatur zu erhalten*, man lässt die Luft sich erneuern durch die Ritzen und zufälligen Oeffnungen, auf das Maas der Erneuerung wird gewöhnlich nicht die geringste Rücksicht genommen.

Daher denn die Klage vieler Fabriken: *Wir erhalten in der ersten Zeit, wo die Essigbilder in Gang gesetzt wurden, Essig von der gewünschten Stärke, aber sein Gehalt nimmt nach einiger Zeit bis zu einer beständigen Grösse ab, über welche hinaus er nicht mehr verstärkt werden kann.*

Mit andern Worten heisst diess Folgendes: In der ersten Zeit, wo hinreichend Sauerstoff vorhanden, ist die Oxydation vollständig, wenn aber der Sauerstoffgehalt der Luft bis zu einem gewissen Puncte vermindert ist und der Zutritt von Sauerstoff durch die zufälligen Oeffnungen beträgt constant weniger als die Menge des verzehrten, so ist die Oxydation in dem nämlichen Verhältniss unvollkommen.

Wie unerlässlich es sei, ein gewisses Verhältniss in der Anzahl der Essigbilder zu einem bestimmten Raum zu beach-

ten, wenn die Luft dieses Raums sich nur durch zufällige Oeffnungen erneuern kann, wird folgende Erfahrung zur Genüge beweisen. In einer mir bekannten Essigfabrik, in welcher für die Erneuerung der Luft keine besondere Sorgfalt getragen war, erhielt man in 6 Essigbildern einen vortrefflichen Essig; der gute Erfolg veranlasste den Fabricanten, die Anzahl derselben um zwei zu vermehren, und von diesem Augenblicke an nahm der Gehalt an Säure nicht nur in den beiden neuen, sondern in allen Essigbildern ab. Man sieht hier leicht ein, dass die Erneuerung des Sauerstoffs durch die zufälligen Oeffnungen für 6 Essigbilder hinreichend war, um den verzehrten zu ersetzen, dass aber dieses Verhältniss sich durchaus änderte, als die Anzahl der Sauerstoffverzehrer vergrössert wurde, während der Zutritt an neuem Sauerstoff der nämliche blieb.

In der vollkommensten Essigfabrik darf die Luft, welche die Fässer passirt hat, sich nicht mehr mit der Luft des Essiglocals mischen, sie muss aus dem Essiglocal entfernt werden, oder, was das nämliche ist, es darf die Luft des Locals nicht zur Essigbildung verwandt werden, dazu muss Luft von aussen dienen.

Man glaube nicht, dass das Hinausführen der entsauerstofften Luft mit einem grösseren Verluste von Essig verknüpft ist als bei dem gewöhnlichen Betriebe, denn da nur in dem Verhältniss Essigsäure gebildet werden kann, als Luft hinzutritt, und die hinzutretende *Luft* ein ihr gleiches Volumen von mit Essigdämpfen gesättigter Luft verdrängt, und diese, gleichgültig auf welche Weise, das Local verlassen muss, so geht unter allen Umständen eine gleiche Quantität Essig für den Fabricanten verloren.

Ueber jedem Essigbilder müssen entweder an der Decke, oder an der Seitenwand Oeffnungen angebracht werden, deren Oberfläche gleich ist der Oberfläche der Luftlöcher in dem oberen Boden der Essigbilder. Für die hinzutretende Luft müssen an dem untern Theil der Wände, also unterhalb des Bodens der Fässer, Oeffnungen angebracht sein, welche im Winter etwas kleiner sein können, als die unteren Oeffnungen und durch welche Luft in die Essigbilder eintritt. Das Hineinführen der Luft im Winter könnte durch eine Röhre von

Eisen oder Blech geschehen, deren Oeffnung nach Aussen in der Nähe des Ofens angebracht werden kann.

Eine weitere Bedingung ist, dass die Oeffnungen in dem obern Boden der Essigbilder, aus welchen die Luft, die zur Oxydation gedient hat, austritt, genau in dem Verhältniss zur atmosphärischen Luft stehen, welche stündlich das Fass passiren muss. In einer Stunde verzehrt jeder Essigbilder, indem er etwas über 2 Maas Essig liefert, den Sauerstoff von 25 Cubikfuss Luft. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Luft durch einen Cylinder von 6 Fuss Höhe strömt, dessen innere Temperatur 36° während die der äusseren Luft 18° ist, beträgt in einer Secunde, nach Schmidt's Versuchen, 5,616 Zoll; hiernach muss der Querdurchschnitt der Oeffnung in dem obern Boden der Essigbilder, vorausgesetzt, dass stündlich 25 Cubikfuss Luft hindurch strömen sollen, 2,137 Quadratzoll, oder der Durchmesser 1,649 Zoll betragen.

Allein bei dem Durchgang der Luft durch die auf einander geschichteten Holzspäne wird diese Geschwindigkeit ausnehmend verlangsamt; sie beträgt noch nicht 1¼ Zoll in der Secunde; und bei den angenommenen 25 Cubikfuss in der Stunde ist vorausgesetzt worden, dass die ausströmende Luft ihres Sauerstoffs aufs vollkommenste beraubt sei, was nie der Fall ist; man findet im Gegentheil in derselben noch 12 — 15 p. Ct. Sauerstoff, es geht daraus hervor, dass die obere Oeffnung zum wenigsten 6 — 8 Quadratzoll Durchschnitt besitzen muss.

Es ist eben so schwer theoretisch ein genaues Maas für die Oeffnungen der Essigkammer anzugeben, durch welche die Quantität der ein- und austretenden Luft regulirt wird. Dem angegebenen Fall, wo die Oeffnungen in der Decke oder der obern Wand, durch welche der entsauerstofften Luft Ausgang verschafft wird, gleich sein sollen den Oeffnungen in dem obern Boden der Essigbilder, liegt die Voraussetzung zum Grunde, dass die Temperatur des Fabriklocals die nämliche sei, wie die der äusseren Luft; diess findet aber nur in den heissen Sommermonaten Statt, und da die Gesammtheit der ausströmenden Luft zunimmt mit der Differenz der äussern und innern Temperatur, so folgt daraus, dass diese Oeffnungen in dem nämlichen Verhältniss verändert werden müssen, als die äussere Temperatur niedriger ist. Der Luftwechsel oder Luftzug liesse sich aber

durch Klappen oder Schieber sehr leicht auf einer constanten Grösse erhalten.

Eine dritte Bedingung ist, dass die Oeffnungen an dem untern Theile des Fasses, wo die atmosphärische Luft eintritt, zusammengenommen nicht kleiner sind, als die oberen, durch welche sie austritt. Diese Bedingung ist meistens erfüllt, aber in verkehrtem Sinne; gewöhnlich beträgt die Oberfläche dieser Löcher mehr als die der obern Oeffnungen, während sie der niedrigern Temperatur am Boden des Fasses wegen um etwas kleiner sein dürfen.

Was in dem Vorhergehenden gesagt ist, wird für den intelligenten Fabricanten hinreichen, seine Einrichtungen einer Prüfung zu unterwerfen; es wird ihn in den Stand setzen, sie zu vervollkommnen, wenn er Ursache hat, davon nicht befriedigt zu sein.

Ich habe noch in chemischer Hinsicht den Essigbildungsprocess zu betrachten, und die Ursache zu berühren, warum bei einem schlechten Gang desselben der Weingeist verschwindet ohne ein Aequivalent von Essigsäure zu geben; diess ist nämlich aus dem blossen Mangel an Sauerstoff nicht erklärbar. Wäre dieser daran Schuld, so müsste man erwarten, dass diesem Uebel durch eine Verlängerung der Dauer des Essigbildungsprocesses vorgebeugt werden könne, in der Art also, dass man in 14 Tagen Essig von derselben Stärke mit atmosphärischer Luft, die nur halb soviel Sauerstoff enthält, erhalten müsste, wie die gewöhnliche reine Luft ihn in 8 Tagen liefert. Das ist, wie bemerkt, nicht der Fall; bei einem schlechten Gang verschwindet Alkohol und man erhält keinen Essig. Die Ursache dieser Erscheinung hat man seither nicht beachtet, sie liegt in der Bildung und dem Verhalten des Aldehyds. Es ist wohl bekannt, dass bei Processen, wo dem Alkohol Wasserstoff entzogen wird, gleichgültig ob diess durch eine Oxydation oder durch die Einwirkung von Chlor u. s. w. geschieht, unter allen Umständen Aldehyd gebildet wird. Der Aldehyd ist Alkohol, welcher $\frac{1}{3}$ von seinem Wasserstoff verloren hat und Essigsäure ist Aldehyd plus 2 At. Sauerstoff; es ist ferner bekannt, dass diese eigenthümliche Verbindung die Eigenschaft besitzt, Sauerstoffgas oder Sauerstoff aus der Luft mit ausserordentlicher Begierde zu absorbiren und durch diese

Sauerstoff-Aufnahme in Essigsäure überzugehen, ohne dass hierbei ein anderes Product gebildet wird als Essigsäure.

Wenn man versucht, sich eine wohlbegründete Ansicht über den Essigbildungsprocess zu verschaffen, so wird man es überhaupt undenkbar finden, dass Essigsäure aus Alkohol entstehen kann, ohne dass ihr die Bildung des Aldehyds vorausgehe; es ist unmöglich, eine andere Vorstellung zuzulassen, aber obwohl der Aldehyd schon seit mehreren Jahren bekannt ist, so scheint es dennoch, als habe man seine Mitwirkung nicht in Betracht gezogen. Um über sein Vorhandensein jeden Zweifel zu lösen, habe ich versucht, aus Flüssigkeiten, welche zur Essigbildung verwendet werden, Aldehyd darzustellen; es gelang diess nicht aus noch nicht fertigem Essig der in Lagerfässern bereitet wurde; es gelang nicht aus noch nicht fertigem Essig, der aus Essigbildern, die sich in gutem Gange befanden, gewonnen war, aber die Ursache dieses Nichtvorhandenseins ist nicht zu verfehlen. Der Aldehyd besitzt zum Sauerstoff eine Verwandtschaft, welche die der schwefligen Säure übertrifft; in dem Moment, wo er aus Alkohol entstanden ist, bemächtigt er sich alles Sauerstoffs, der sich in seiner Umgebung befindet und geht in Essigsäure über; bei einer guten Einrichtung der Essigbilder ist nun Sauerstoff genug vorhanden, sowohl um den Alkohol in Aldehyd zurückzuführen, als diesen zu Essigsäure zu oxydiren; es ist klar, dass in diesem Fall kein freier Aldehyd entdeckt werden kann; es geht aber ferner daraus hervor, dass, wenn Mangel an Sauerstoff in dem Essigbilder Statt findet, die Verwandlung des Alkohols bei der Aldehydbildung stehen bleibt und dass dieser Aldehyd, wenn er sich nicht oxydiren kann, bei seiner ausnehmenden Flüchtigkeit (man weiss, er kocht schon bei 22° C.) zum grossen Theil durch die entsauerstoffte Luft dem Essigbilder entführt wird, nur ein kleiner Theil wird in dem noch nicht fertigen Essig zurückbleiben, aber dieser Theil müsste bei dem scharfen ausgezeichneten Geruche des Aldehyds entdeckt werden können. Diess ist denn auch in der That der Fall. Ich habe den Essig aus der Fabrik, von welcher ich eben erwähnt habe, dass die Säurebildung abnahm, als man die Anzahl der Essigbilder in dem Locale vermehrte, genau untersucht und daraus die unzweifelhaftesten Beweise von der Gegenwart des Alde-

hyds erhalten; bei der Destillation dieses Essigs erhielt man eine Flüssigkeit, welche mit etwas Kali erhitzt, sich dunkelbraun färbte und bei Zusatz einer Säure Aldehydharz fallen liess; mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd, bei Zusatz von etwas Ammoniak erwärmt, werden die Wände des Gefässes mit einem spiegelblanken Ueberzug von reinem metallischem Silber überzogen; und namentlich das erstere Mittel halte ich für ein sehr einfaches, sicheres und nie trügendes Mittel für den Fabricanten, den Zustand seiner Essigbilder zu prüfen. 2 Maas (4 Pfd.) Essig werden in einer Retorte, bei guter Abkühlung, der Destillation unterworfen, man lässt etwa $\frac{1}{16}$ Maas übergehen und erhitzt eine kleine Quantität des Destillats in einer Glasröhre mit etwas kaustischer Kalilauge; färbt sich die Flüssigkeit weingelb, gelb, gelbbraun, braun, dunkelbraun, so steht der Aldehydgehalt und damit der Essigverlust in demselben Verhältniss, wie diese Färbungen, und man hat bei dieser Gewissheit des Vorhandenseins des Aldehyds seine Aufmerksamkeit auf Vermehrung des Luftzugs in den Fässern durch Vergrösserung der obern Oeffnung oder durch Vermehrung des Luftzutritts zu dem Essiglocale zu richten. Man hält es für schwierig oder mit zu grossem Verlust verbunden, die Stärke des Essigs über einen gewissen Punct hinaus zu steigern, allein ich bin gewiss, dass man ihn zu jeder beliebigen Stärke erhalten kann, wenn man bei jedem neuen Aufguss eine kleine Quantität Branntwein zusetzt; aber hierbei ist es nöthig, dass die von aussen den Fässern zugeführte Luft bis zur Temperatur der Essigbilder erwärmt werde.

V.

Bereitungs-Methode des Atropin, der Atropasäure und des Blauschillerstoffs.

Von

W. Richter *).

Grob gepülverte Wurzel der Belladonna wird mit kaltem Wasser vollkommen erschöpft und dabei ganz verfahren, wie

*) Der Herr Verf. hat diese Arbeit ausgeführt, ohne von den Arbeiten seiner Vorgänger, Mein, Geiger und Hess Kenntniss zu haben. Da indessen die angegebene Bereitungsweise geienthümlich ist und mehrere Bemerkungen des Hrn. Verf. neu sind, so dürfte sich die Mittheilung seiner Arbeit hierdurch vollkommen rechtfertigen. D. H.

bei einem kalt zu bereitenden Extract. Diesen kalten Auszug erwärmt man hierauf bis zur Temperatur von 16 bis 24 Grad Reaumur, bringt ihn in ein hölzernes Gefäss, setzt die gehörige Quantität guter Bierhefe (auf 8 Pfd. Wurzel 1 Nösel Hefe) zu, und unterwirft das Ganze der geistigen Gährung, wodurch der Zuckergehalt der Wurzel zerstört wird. Nach vollendeter Gährung, welche in 3 Tagen bei gehöriger schon angeführter Temperatur-Erhaltung erfolgt ist, filtrirt man das Ganze. Das Filtrat wird hierauf erhizt bis zum Kochen, um die noch sich etwa in Mischung befindende Hefe und den eiweissartigen Stoff zum Gerinnen zu bringen, welche durch abermalige Filtration nach dem Erkalten vollends davon befreit werden. Das erhaltene Fluidum wird nunmehro abgedampft bis zur Mellagoconsistenz und dabei verfahren, wie bei der Bereitung eines narkotischen Extractes. Dieses Extract wird mit ätzender Ammoniak-Flüssigkeit (auf 8 Pfd. Wurzel 8 Unzen derselben) behandelt, aufgeschlossen und zersetzt, und mit höchst rectificirtem Weingeist (auf 8 Pfd. Wurzel 4 Pfd. Weingeist) einer 24stündigen Digestion unterworfen, nach welcher Zeit und wenn alles erkaltet, die geistige Flüssigkeit abgegossen wird. Der geistige Auszug enthält das narkotische Princip mit seiner eigenthümlichen Säure, den Blauschillerstoff, welcher die Eigenschaft besitzt, mit Alkalien blau zu schillern, den in Wasser und Weingeist löslichen seifenartigen Extractivstoff nach Scheele, oder das Pseudotoxin nach Brandes, und die im Weingeist löslichen Kali- und Ammoniaksalze; im Rückstande verbleiben der gummöse Extractivstoff oder die Phyteumakolla, nebst den ausgeschiedenen in Alkohol unlöslichen Kalisalzen und die Basen der zersetzten Erdsalze. Der Ersparniss an Aether wegen, weil man sonst zu viel zusetzen müsste, um das Pseudotoxin abzuscheiden, zieht man den Weingeist durch Destillation von der erhaltenen geistigen Tinctur ab, und bringt den Rückstand im Wasserbade abermals bis zur Extractdicke. Das Extract versetzt man wieder mit (2 Unzen auf die angegebene Quantität Wurzel) Aetzammoniak-Flüssigkeit und behandelt es wie zuvor mit wenigem höchst rectificirtem Weingeist (1 Pfd. Spiritus Vini rectificatissimi). Nachdem sich durch Schütteln das Ganze vereinigt, setzt man das gleiche Gewicht des Weingeistes an Aether zu und schüttelt

tüchtig unter einander. Durch den Aetherzusatz wird, wie schon angeführt, das Pseudotoxin abgeschieden und sammelt sich zu Boden des Gefässes als eine dicke extractartige Materie, nebst den zuvor im Alkohol löslichen Salzen; in Auflösung aber bleiben das Altropium, nebst seiner eigenthümlichen Säure, der Blauschillerstoff und etwas weniges Pseudotoxin und Farbstoff. Nachdem sich alles abgelagert, wird die fast wasserklare ätherisch-geistige Tinctur einer Destillation im Wasserbade unterworfen und Aether und Weingeist abgezogen. Der Rückstand vollkommen von Aether und Weingeist befreit, wird, wenn es nöthig, zur Syrupsconsistenz mit Wasser gebracht, und nunmehr mit concentrirtem flüssigem Aetzammoniak übergossen und das Ganze wohl umgerührt. Hierdurch scheidet sich das Atropium als ein gelblich brauner Niederschlag aus, welcher nun noch mit Aetzammoniak - Flüssigkeit abgespült werden kann. In der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche über dem Niederschlage des Atropin stand, ist enthalten die eigenthümliche Säure, an welche das Atropium gebunden war und der Blauschillerstoff, nebst einer geringen Spur Pseudotoxin und Farbstoff.

Das Atropium reinigt man, nachdem man es unter wenig Wasser im Wasserbade geschmolzen und dadurch von dem anhängenden Ammoniak befreit hat, indem man es mit seinem 16fachen Gewicht destillirten Wassers erwärmt und nun mit einer höchst verdünnten Säure (z. B. einer Schwefelsäure, welche mit 19 Theilen destillirtem Wasser verdünnt ist) sättiget, so dass die Säure ein klein wenig vorwaltet, dem Ganzen aber noch $\frac{1}{4}$ Gewichtstheil des unreinen Atropii gut ausgewaschener Blutlaugenkohle zusetzt, wohl umrührt und das Wasser im Dampfapparat bis zum Kochen erhitzt. Hierauf wird das Ganze auf ein Filtrum gebracht. Das erhaltene wasserhelle Filtrat dampft man nunmehr bis zum Erscheinen von kleinen spiessigen Krystallen ab, welche Krystalle aber nicht constant sind, sondern sich nach dem Erkalten durch Rühren wieder zertheilen lassen. Die syrupsdicke schwefelsaure Atropiumlösung übergiesst man wieder mit Aetzammoniak und trennt das reine Atropium als einen vollkommen weissen Niederschlag ab. Wird das mit Aetzammoniak-Flüssigkeit gut ausgewaschene Atropium durch Schmelzen unter wenig heissem

Wasser vom noch anhängendem Ammoniak befreit, so besitzt es folgende Eigenschaften nach dem Erkalten.

Es hat eine wachsartige Consistenz, ist von weisser ins Gelbe sich ziehender Farbe und in diesem Zustande frei von allem Geruch, und hat einen bitterlichen Geschmack. Es löst sich sehr schwer in Wasser auf. Die Auflösung in Wasser stellt nicht nur die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her, sondern bräunt auch kräftig die gelbe Farbe des Curcumapapiers, welche Bräunung bei dem Trocknen des Papiers verschwindet, aber nach Befeuchtung mit Wasser abermals wieder hervorgerufen werden kann. Es löst sich leicht in Alkohol in fast jedem Verhältniss und die Auflösungen gestehen bei freiwilligem Verdampfen zu einem geleeartigen Körper, welcher sehr fest eine gewisse Portion Alkohol zurückzuhalten scheint. Es löst sich in Aether etwas schwieriger als im Weingeist, hält aber diesen nicht so fest zurück. Es schmilzt unter der Temperatur des kochenden Wassers, ohne zerstört zu werden, wird es aber über einer Lampe auf einem Platinblech erhitzt, so blähet es sich auf, stösst grosse Gasblasen aus, welche leicht Feuer fangen, macht wenig Kohle und verbrennt vollkommen, ohne den geringsten Rückstand. Es giebt in Verbindung mit Säuren neutrale Salze von nicht constanter Krystallbildung, die Krystalle scheinen alle wieder Wasser anzuziehen und das Ganze zerfliesst zu einer syrupsartigen Masse. Gerbsäure giebt damit einen in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher aber in Weingeist löslich ist. Bei vorsichtigem Erhitzen über den Kochpunct des Wassers ist ein grosser Theil sublimirbar, welcher sich ohne deutliche Krystallisation an das Gefäss gleich einem weissen dicken Rauche anlegt, während der Rest zerstört wird. Es ist der Stoff, welcher die Eigenschaft besitzt, die Pupille des Auges zu erweitern, auf längere oder kürzere Zeit, je nachdem er stark oder verdünnt in dasselbe gebracht wird. Zwei Gran des Atropii mit verdünnter Schwefelsäure in Salzzustand verwandelt und die Auflösung einem Spitzhund eingegeben, brachten nach Verlauf einer Stunde mehrmaliges Erbrechen hervor, welches Ausgebrochene das Thier aber wieder auffrass; in der zweiten Stunde erfolgten Afterausleerungen mit Begleitung von Winseln über Schmerzen, und Lähmung des Hintertheils des Körpers; in der

dritten Stunde folgten Beängstigungen und Beklommenheit der Brust, welches sich kund that durch ein pfeifendes Ausstossen der Luft und schweres Athmen und das Unvermögen bei Anreizung zum Bellen; in der vierten Stunde bekam er grosse Neigung zum Schlafen, und lag die ganze Zeit ruhig; in der fünften Stunde erholte er sich wieder, bellte von freien Stücken, konnte aber noch nicht recht sicher auf den Hinterbeinen stehen. Er wurde hierauf zuletzt noch todtgeschlagen und fernerer Leiden enthoben.

Die Atropasäure, wie schon angeführt, erhält man, indem man die ammoniakalische Flüssigkeit, welche bei der Atropium-Ausfällung im Rückstande verblieb, durch Kochen und gelindes Abrauchen des Ammoniaks beraubt, sie hierauf mit Kalihydrat sättigt, das Fluidum mit Thierkohle entfärbt, bis fast zur Trockne abraucht, mit verdünnter Schwefelsäure das atropasaure Kali zersetzt, und das Ganze zur Krystallisation hinstellt. Es schiesst dann die Atropasäure in langen zugespitzten Krystallen an. Ob es eine eigenthümliche Säure ist, ist noch näher zu untersuchen, da ich aber so wenig erhielt, vermochte ich keine grossen und weitläuftigen Untersuchungen anzustellen. Sie war flüchtig und war doch keine Benzoesäure, denn sie brachte nicht den charakteristischen Niederschlag der Benzoesäure mit Eisenoxydsalzen hervor.

Den Blauschillerstoff erhält man, indem man die zur Entfärbung des atropasauren Kalis angewandte Kohle mit heissem Alkohol auszieht, das Ganze auf ein Filtrum bringt und das Filtrat im Wasserbade abraucht. Dieser Stoff sieht gelb aus im syrupartigen Zustande, und giebt keine Zeichen einer Krystallisation. Er löst sich in Alkohol, aber nicht in Aether, wohl aber in einem Gemisch von beiden, und hat die Eigenschaft, schwach blau zu schillern, welches Vermögen aber erhöht werden kann durch Zusatz von etwas Ammoniak. Er löst sich in Wasser mit gelber Farbe und schillert in's Blaue, wenn er vor dem durchfallenden Lichte durch einen Schatten machenden Körper geschützt wird, welches Vermögen durch Zusatz von irgend einem Alkali bedeutend erhöht wird. Auch über diesen Körper kann ich nicht mehr sagen, da mir zu wenig von ihm zu Gebote stand.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Betrachtungen über die Raumverhältnisse der gebräulichsten für Holzfeuerung eingerichteten Glas-Oe und Häfen.

Vom

Hüttenverwalter v. KIRN.

Unter allen Arten von Vorrichtungen zum Verschmelzen Verarbeiten strengflüssiger Körper sind die Glas-Oefen schwierigsten zu erbauen, wenn sie allen Anforderungen sprechen sollen, die man an sie machen muss, da sich

1) nur unter Einwirkung sehr hoher Hitzgrade reines von den zu den verschiedenen Gebrauchszwecken erderlichen Eigenschaften bilden kann;
2) häufig Stoffe in den Glas-Oefen geschmolzen wewelche sich zum Theil verflüchtigen, und in diesen hen Temperaturen die Materialien, aus welchen der G Ofen besteht, angreifen;
3) das Glas eine durchsichtige Masse ist, welche die deste Verunreinigung wenn nicht ganz unbrauchbar mdoch den Werth derselben sehr vermindert;
4) in einem Glas-Ofen eine grosse Menge Brennmaterial gewendet wird, womit man möglichst sparsam zu W gehen sollte;
5) die Schmelzgefässe von Zeit zu Zeit ausgewechselt den müssen, was mit Leichtigkeit, und ohne Nach für dieselben und den Ofen geschehen muss;
6) bei der Glasfabrication eine Menge Neben-Arbeiten thig sind, welche auch in höheren Temperaturen geshen müssen, und wo möglich bei der abgängigen I des Glas-Ofens bewerkstelligt werden sollten.

Da beinahe jeder Glasfabricant diese Zwecke theils seinen Kenntnissen, theils nach der Localität, theils nach se

Mitteln auf eine andere Art zu erreichen sucht, so sieht man ausserordentlich viele Formen von Glashäfen und Glas-Oefen, die mehr oder minder gelungen genannt werden können.

Obschon es sich indessen bei Einrichtung eines Glas-Ofens hauptsächlich darum handelt, *in einem passend eingerichteten Raume in der kürzesten Zeit die möglichst grösste Masse Glas rein zu schmelzen*, und die Erreichung dieses Zweckes grösstentheils von der richtigen Ermittelung der Raumverhältnisse des Ofens und der Häfen abhängt, so wird im Allgemeinen doch sehr wenige Rücksicht darauf genommen, und da sich hierüber auch in keinem Lehrbuche genügende Aufschlüsse finden, so glaube ich dem glashüttenmännischen Publicum einen Dienst zu erweisen, wenn ich eine für jeden Werkmeister verständliche Vergleichung der Raumverhältnisse der besseren Glas-Oefen-Einrichtungen veröffentliche. Es giebt zwar noch eine Menge andere Einrichtungen, die indessen nicht als Muster aufgestellt werden können, und deshalb hier übergangen werden.

Glashäfen.

Die Gefässe, in welchen das Glas geschmolzen wird, nennt man Glashäfen. Die Grösse und Form derselben hat auf den günstigen Betrieb einer Glashütte so bedeutenden Einfluss, dass es wesentlich ist, vor allem hierüber im Reinen zu sein, indem sich hiernach die Anordnung des Glasofens und die Zahl der anzustellenden Arbeiter richtet.

Grösse der Häfen.

Da die Glashäfen von Thon gemacht werden, der nicht nur durch das Austrocknen in der Stubentemperatur, sondern auch durch das Glühen in höheren Temperaturen schwindet, so haben die Glashäfen in vier verschiedenen Zuständen vier verschiedene Maasse, und zwar:

1) nachdem sie aus weichem Thone gefertigt worden;
2) nachdem sie in der Trockenstube ausgetrocknet sind;
3) nachdem sie in dem Anwärmofen gebrannt sind;
4) nachdem sie einige Tage in der Glasofenhitze gestanden.

Obschon die Glashäfen bei dem Uebergange von dem ersten Zustand in den zweiten ihre Grösse bedeutend verändern,

so lässt sich hierüber nicht leicht eine Berechnung anstellen, weil diese Veränderung theils von dem mehr oder minder weichen Zustande des Thones bei dem Verarbeiten, theils von der Fettigkeit desselben, theils aber auch von dem mehr oder minder oft wiederholten Schlagen des in der Form stehenden Hafens sehr abhängig ist. Bei Fertigung der Form für die Häfen muss daher blos die Erfahrung die Grösse der Schwindung angeben.

Das Schwinden des Hafens im Anwärmofen ist nicht sehr bedeutend, und da sich sehr viele Dimensionen der Glas-Oefen nach jenen der Häfen richten, so wird man immer gut thun, bei dem Glas-Ofen-Bau die Häfen in der Trockenstube zu messen, wenn sie daselbst vollkommen trocken geworden, und hiernach die Einsetz-Oeffnung, die Länge und Breite der Bänke, auf welcher die Häfen stehen u. s. w. zu berechnen; es bekommt dann alles eine solche Weite, dass die Häfen ohne Zwang ein- und ausgebracht werden können, was wesentlich nöthig ist.

In dem Glas-Ofen schwinden die Häfen aber sehr bedeutend, und zwar um so stärker, je fetter der Thon war, aus welchem sie gemacht wurden, und je heftigere Hitze im Glas-Ofen gegeben wird. Dieses Schwinden beträgt von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ ihrer Grösse durch alle Dimensionen. Will man daher den Inhalt eines Hafens, wie er im Glas-Ofen steht, berechnen, so muss man, da der Hafen auch oben etwas abschmilzt, und derselbe auch nicht immer ganz oben vollgemacht werden kann, weil er selten ganz horizontal steht, alle Dimensionen des vollkommen trocknen Hafens mindestens um $\frac{1}{9}$ verkleinern, und hiernach den cubischen Gehalt berechnen. Da indessen alle Häfen nebendem, dass sie sich verkleinern, ihre Gestalt mehr oder minder verändern, so wird diese Berechnung nur annähernd sein können.

In früheren Zeiten, wo man mit den gegenwärtig so sehr vervollkommneten Einrichtungen noch nicht bekannt war, war man nicht im Stande, so grosse Massen Glas in einem Hafen rein zu schmelzen, wie diess wirklich geschieht. Die Glashäfen waren daher bedeutend kleiner, als die gegenwärtig gebräuchlichen, und für jeden Hafen wurde ein Arbeiter angestellt, welcher so lange arbeiten musste, bis derselbe leer war.

Als sich die Feuer-Einrichtungen mehr vervollkommneten,

wurden die Häfen immer grösser, bis sich dadurch eine Grenze ergab, dass

1) die härteren Glassorten in zu grossen Häfen nicht mehr schmolzen;
2) die Kräfte der Arbeiter zum Leerarbeiten der Häfen nicht hinreichten, und wenn diess der Fall gewesen wäre
3) die Arbeitszeiten sich gegenüber von den Schmelzzeiten zu sehr verlängerten, und
4) die Oeffnungen in den Glas-Oefen, durch welche die Glashäfen eingesetzt werden, eine der Dauerhaftigkeit des Ofens nachtheilige Grösse hätten erhalten müssen.

Die drei ersteren Beschränkungen treffen vorzüglich jene Häfen, in denen Masse zu kleineren Hohlglaswaaren geschmolzen wurde, weniger die Fensterglashäfen, wo auf einmal grössere Massen von weicherer Zusammensetzung verarbeitet, und daher die Häfen schneller geleert werden.

Obschon man nun in Frankreich und vielen Gegenden von Deutschland zu jedem Hafen zwei und nach Umständen drei Arbeiter anstellt, um die Arbeitszeiten durch Theilung der Arbeit möglichst abzukürzen, und für das Schmelzen Zeit zu gewinnen, so überschreitet man aus obigen Gründen doch nicht gern eine gewisse Grösse, und zwar

Bei Häfen, welche bestimmt sind:

zur Fabrication von Weisshohlglas		
für einen Arbeiter (einmännische Arbeit)	160	Pfund
für zwei Arbeiter (zweimännische Arbeit)	180	„
zur Fabrication von Fensterglas		
für Tafelarbeit	280	„
für Walzenarbeit	225	„
zur Fabrication von Halbmondglas und kleinen geblasenen Spiegeln	400	„

Nur an wenigen Orten wendet man Häfen von letzterer Grösse bei Bouteillen-Oefen an.

Form der Glashäfen.

Ohne Zweifel hatten früher alle Glashäfen die Form abgestutzter Kegel, da sich solche Häfen am leichtesten fertigen lassen, in der Schmelzhitze nicht leicht eine unregelmässige Form annehmen, und deshalb in der Regel länger in der Glas-

[illegible] aushalten, als Häfen von gleichem Material und anderer Form.

Sonst waren aller Wahrscheinlichkeit nach alle Glashütten früher so eingerichtet, dass die Häfen durch eine besondere in dem Schmelzraume angebrachte Oeffnung eingesetzt wurden, da diess bei kleinen runden Häfen ziemlich leicht bewerkstelligt wird. Als aber die Häfen grösser wurden, und man mit dem Brennmaterial sparsamer zu Werke gehen musste, fand man für vortheilhafter, flache Häfen anzuwenden, und solche durch die Feuergasse einzusetzen, mithin keine besondere Einsetz-Oeffnung im Glasofen anzubringen. Die Weite der Feuergasse musste sich daher nun nach der Weite der Häfen richten, und da man bei einer möglichst engen Feuergasse Brennmaterial zu ersparen glaubte, so verflachte man die Glashäfen in einigen Hütten dermaassen, dass der Horizontaldurchschnitt derselben ein Rechteck von sehr ungleichen Seiten vorstellte, von welchem die Ecken etwas abgeschnitten waren. Obschon nun hierdurch obiger Zweck erreicht wurde, und überdem die Häfen sehr dicht neben einander gestellt werden konnten, mithin möglichst wenig Raum im Ofen einnahmen, so hatte diese dichte Stellung doch zwei Nachtheile; denn einmal traf die Flamme die Häfen nur auf der schmalen Seite, und dann gingen dieselben auch leicht dadurch zu Grunde, dass sie, wenn in alle zugleich kaltes Gemenge eingelegt wurde, sich an den dicht an einander anliegenden Seiten erkälteten, und zersprangen. Es kommen deshalb immer die Häfen mehr in Aufnahme, deren Horizontaldurchschnitt eine Eirundung ist, bei welcher der lange Durchmesser e d Fig. 1. ungefähr nur $\frac{1}{3}$ länger ist, als der kurze a b. Damit indessen der grösste Theil der Glasmasse der Hitze möglichst ausgesetzt ist, so liegt der Boden des Hafens nicht in der Mitte der Oberfläche, sondern der Abstand d e ist grösser als c f, wo a b e die dem Feuer zugekehrte Seite ist.

Hierdurch entsteht zwischen dem Hafen und der Ringmauer bei d e ein Zwischenraum, der sich mit Flamme füllt, und bewirkt, dass die Schmelzung an allen Stellen der Häfen

möglichst gleichförmig vor sich geht. Wie sehr diese Einrichtung dazu beiträgt, die Schmelzzeiten abzukürzen, ist jedem erfahrenen Schmelzmeister bekannt.

Bei der Wahl der Form der Glashäfen hat man indessen nicht blos die Form zu berücksichtigen, welche sie in der Trokkenstube haben, da sich hiernach nur die Grösse der Einsetz-Oeffnungen und der Bänke richtet, sondern vorzüglich ihren nutzbaren Raum, nämlich den hohlen Raum, welchen sie behalten, nachdem sie einige Zeit der Glasofenhitze ausgesetzt waren, weil nur dieser die Basis für eine Berechnung der Production eines Ofens sein kann. Nur allein der runde Hafen behält seine regelmässige Form bei dem Schwinden im Glas-Ofen beinahe vollständig, wenn er überall verhältnissmässig stark gemacht worden. Sind die Seitenwände gegen unten schwach, so drückt die flüssige Glasmasse den Hafen unten etwas aus einander, so dass sein hohler Raum, der anfänglich ein abgestutzter Kegel war, sich mehr und mehr der Cylinderform nähert, zugleich aber auch niedriger wird.

Je mehr der Hafen durch die Verflachung zweier Seiten von der runden Form abweicht, desto stärker wird der Druck der flüssigen Glasmasse auf die flachen Seiten; ein flacher Glashafen sucht daher immer in der Schmelzhitze wieder die runde Form anzunehmen, wenn er sich ungehindert ausdehnen kann. Dieser Ausdehnung werden aber dadurch Grenzen gesetzt, dass die Häfen möglichst nahe an einander gestellt werden, wodurch sie immer eine unregelmässige Form erhalten. Würde man diese Ausdehnung bei grösseren, namentlich höheren Häfen nicht beschränken, so würden dieselben von der flüssigen Glasmasse aus einander gedrückt werden. Vorzüglich aus diesem Grunde kann die ovale Form bei den Glashäfen nur bis zu einer gewissen Grösse derselben — nach meiner Erfahrung bis zu dem Gehalte von 250 Pfund geschmolzener Glasmasse — angewendet werden. Da nebendem Häfen, welche die bezeichnete Grösse überschreiten, beinahe allein zur Fabrication von geblasenen Spiegeln und Halbmondglas angewendet werden, wo man auf einmal sehr grosse Massen aus dem Hafen nimmt, so wählt man hierzu auch aus dem Grunde runde Häfen, weil man bei denselben diese Glasmasse aufnehmen kann, ohne solche mit

den Wänden des Hafens in Berührung zu bringen, wodurch sie an Reinheit verlieren würde.

Nutzbarer Gehalt der Glashäfen.

Diesemnach kann der nutzbare Gehalt der Glashäfen, nach oben *der innere Raum derselben, nachdem sie in der Schmelzhitze des Glas-Ofens eine bleibende Form und Grösse angenommen,* nicht wohl aus der ursprünglichen Form und Grösse derselben abgeleitet, sondern nur durch Erfahrung ermittelt werden. Eine mehrjährige Erfahrung hat mich nun überzeugt, dass

1) der nutzbare Gehalt runder Häfen von der Form abgestutzter Kegel nach Abzug der oben angeführten Schwindung von $\frac{1}{9}$ in allen Dimensionen derselben in der Trokkenstube ohne Anstand als ein Cylinder berechnet werden könne, dessen Durchmesser dem arithmetischen Mittel der obern und untern Durchmesser des hohlen Raumes des Hafens, und dessen Höhe der Höhe desselben gleichkommt. Bezeichnet man mithin den körperlichen Inhalt dieses Cylinders mit Z, das arithmetische Mittel der halben Durchmesser a b und a d Fig. 2. über Abzug von $\frac{1}{9}$ derselben für Schwindung mit H und das Verhältniss des Durchmessers zur Peripherie 100 : 314 = 3,14 mit π, so ist $Z = R^2 . \pi H$;

Fig. 2

2) der nutzbare Gehalt länglich runder Häfen Fig. 1, bei denen sich der grosse Durchmesser auf der Ober- und Grundfläche zu dem kleinen Durchmesser nahezu wie 3 : 2 verhalten, als ein Cylinder berechnet werden kann, dessen Durchmesser gleich ist der Summe der Durchmesser ab, ed, ef, gh dividirt durch die Zahl 5 und dessen Höhe der Höhe der Höhlung des Hafens über Abzug von $\frac{1}{9}$ für Schwindung gleichkommt. Sämmtliche Maasse müssen von dem Hafen in lufttrockenem Zustande genommen werden. R ist mithin hier $= \frac{ab + cd + ef + gh}{5 . 2}$

Nimmt man nun das specifische Gewicht des Glases durch-

schnittlich zu 2,5 und das absolute Gewicht des Wassers zu 50 Pfund per Cubikfuss an, so müsste nach oben S. 37

1. der Weissglashafen für einen Arbeiter	1,28	Cub.′
2. „ „ „ zwei „	1,44	„
3. „ Fensterglashafen für Tafelarbeit	2,24	„
4. der Fensterglashafen für Walzenarbeit	1,92	„
5. der Spiegel- und Halbmondglashafen	3,20	„

halten, nachdem er im Glas-Ofen gehörig geschwunden.

Um nun aus diesem gefundenen nutzbaren Raume der Glashäfen die Grösse derselben in dem getrockneten Zustande zu finden, ist folgende Berechnung nöthig, und zwar bei den

Runden Häfen.

Von den vorstehenden 5 Gattungen Häfen haben die mit den Zahlen 1, 3 und 5 bezeichneten beinahe immer die runde Form. Den cubischen Gehalten derselben entsprechen nahezu Cylinder von

Nro. 1. — 14″ Höhe 11 ½″ Durchm., mithin ist Z = 1,45 Cub.′
Nro. 3. — 17″ „ 13 ½″ „ „ „ Z = 2,43 „
Nro. 5. — 20″ „ 15″ „ „ „ Z = 3,53 „

Diese Maasse sind deshalb etwas grösser angenommen, weil immer Glas im Hafen zurückbleibt, welches nicht wohl herausgearbeitet werden kann.

Da nun hier der Raum der Häfen durch Cylinder ausgedrückt ist, und die Form abgestutzter Kegel erhalten sollte, so kann man der Einfachheit wegen annehmen, dass obige Durchmesser aus den arithmetischen Mitteln des obern und untern Durchmessers des zu berechnenden abgekürzten Kegels entstanden seien, und zwar

bei Nro. 1. aus — : 13 ½″ obern Durchm. 9 ½″ untern Durchm.
bei Nro. 3. „ — : 16″ „ „ 11″ „ „
bei Nro. 5. „ — : 18″ „ „ 12″ „ „

Zu diesen Dimensionen des hohlen Raumes ist zu addiren die Schwindung derselben mit ⅛ und die Dicke der Hafenwände und des Bodens bei

Nro. 1.

		oberer Durchm.	unterer Durchm.	Höhe.
	— :	13,5″	9,5″	14,0″
hierzu $\frac{1}{8}$ Schwindung	— :	1,7″	1,2″	1,8″
Thonstärke	— :	2,0″	3,2″	1,6″
Summa		17,2″	13,9″	17,4″

Nro. 3.

	— :	16,0″	11,0″	17,0″
hierzu $\frac{1}{8}$ Schwindung	— :	2,0″	1,4″	2,1″
Thonstärke	— :	2,0″	3,6″	1,8″
Summa		20″	16″	20,9″

Nro. 5.

	— :	18,0″	12,0″	20,0″
hierzu $\frac{1}{8}$ Schwindung	— :	2,3″	1,5″	2,5″
Thonstärke	— :	2,4″	4,0″	2,0″
Summa		22,7″	17,5″	24,5″

woraus denn die verschiedenen Abmessungen der Glas-Oefen, welche diese Häfen aufnehmen sollen, berechnet werden können.

Ovale Häfen.

Da hauptsächlich nur Häfen von der Bestimmung und der Grösse Nro. 2 und 4 von dieser Form gemacht werden, so sind die Dimensionen derselben im getrockneten Zustande hier zu bestimmen. Um diesen Zweck zu erreichen, muss man nach oben S. 41 diesen Dimensionsverhältnissen entsprechende Durchmesser suchen, welche bei dem Hafen Nro. 2 zusammen addirt, und mit der Zahl 5 dividirt der Zahl 12, bei dem Hafen Nro. 4 der Zahl 14 nachher entsprechen, wenn die Tiefe bei ersteren nahe zu 14″, bei letzteren nahe zu 17″ beträgt.

Da ovale Häfen in der Glasofenhitze immer die runde Form anzunehmen streben, so vergrössert sich ihr Inhalt im Glasofen. Die Verkleinerung des Hafens durch Schwindung des Thones gleicht sich daher ziemlich durch diese Inhaltsvergrösserung aus, weshalb nur eine Schwindung der Höhe in Berechnung gebracht werden darf. Hiernach ist bei

Nro. 3.

	der obere grosse	obere kleine	untere grosse	untere kleine	Höhe.
	Durchmesser				
— :	22''	13''	14''	9''	14,6''
hierzu ⅛ Schwindung					1,8''
Thonstärke — :	2''	2''	3''	3''	1,6''
Summa	24''	15''	17''	12''	18''

Cylinder hieraus : 1,54 Cub.'

Nro. 4.

— :	22''	13''	14''	9''	18''
hierzu ⅛ Schwindung					2,2''
Thonstärke — :	2''	2''	3,6''	3,6''	1,8''
Summa	24''	15''	17,6''	12,6''	22''

Cylinder hieraus 1,90 Cub.'

wonach sich auch die Dimensionen des Ofens ergeben.

Glas - Oefen.

Die Oefen, in welchen die Stoffe, aus denen sich das Glas bildet, verschmolzen und die flüssige Glasmasse verarbeitet wird, nennt man Glas - Oefen.

Die Grösse und Form derselben, so wie ihre innere Einrichtung wird von der Form, Zahl und Grösse der Glashäfen abgeleitet, die in denselben aufgestellt werden sollen. Obschon solche hiernach sehr verschiedene Grösse und Form erhalten, so lassen sich doch bei allen Glas - Oefen drei wesentlich verschiedene Räume unterscheiden, und zwar

1) der Feuerraum,

nämlich der Raum, welcher die Feuerheerde enthält,

2) der Schmelzraum,

welcher die Schmelzgefässe enthält,

3) der Kuppenraum,

welcher sich über den Schmelzgefässen befindet und durch die Kuppe eingeschlossen ist.

Die verschiedenen Gattungen von Oefen lassen sich dadurch in zwei Hauptabtheilungen bringen, dass man unterscheidet, ob in denselben

die Häfen rings um die Oeffnung stehen, durch welche

die Flamme aus dem Feuerraume in den Schmelzraum einströmt oder ob
solche auf beiden Seiten der Einströmungs-Oeffnung aufgestellt sind.

Erstere Oefen haben durchgehends eine runde oder oval Form und runde Häfen, und sind vorzüglich in Böhmen, Baiern und Oesterreich gebräuchlich; letztere sind immer viereckig enthalten grösstentheils ovale Häfen und sind beinahe durchgehends in Frankreich und Süddeutschland eingeführt. Bei ersteren werden die Häfen durch eine besondere Oeffnung in Schmelzraume, bei letzteren durch die Feuergasse in den Ofe gebracht.

Da sich die Oefen von der ersten Art nicht nur in alle Dimensionsverhältnissen, sondern auch in ihrer Wirksamkeit seh wesentlich von letzteren unterscheiden, so sollen solche nac ihrem Hauptvaterlande im Verlaufe dieser Abhandlung durc die Benennung *Böhmische* und *Französische* Oefen bezeichn werden.

Es sind somit 9 verschiedene Einrichtungen näher zu betrachten, und zwar:

Runde Oefen.

1) Für Weissglas mit 8 runden Häfen,
2) für Fensterglas mit 6 runden Häfen,
3) für Spiegel- und Halbmondglas mit 6 runden Häfen.

Ovale Oefen.

4) Für Weissglas mit 8 runden Häfen,
5) für Fensterglas mit 6 runden Häfen,
6) für Spiegel- und Halbmondglas mit 6 runden Häfen.

Viereckigte Oefen.

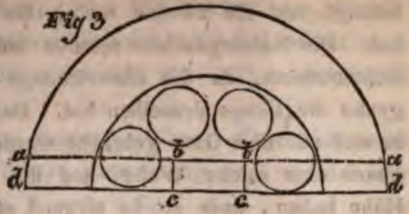
7) Für Weisshohlglas mit 10 ovalen Häfen,
8) für Fensterglas mit 8 ovalen Häfen,
9) für Spiegel- und Halbmondglas mit 6 runden Häfen.

Die Raumverhältnisse dieser Oefen sind nach ihren dr Hauptabtheilungen folgende:

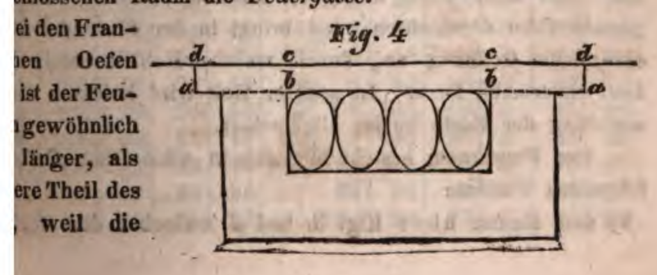
I. Der Feuerraum.

Es wird sehr wenige Glasöfen mehr geben, in welch nur von einer Seite eingeschürt wird, da sich hierdurch kei Hitze hervorbringen lässt, welche an allen Stellen des Ofe gleich wirksam ist. Es ist daher hier nur von solchen Oefe die Rede, welche eine doppelte Feuerung haben.

i diesen Oefen liegen sich immer die Feuerheerde a b c d
einander gegenüber.



um b c c b wird die genannt, und liegt $1\frac{1}{2}''$ tiefer als die erde, damit sich in Vertiefung das Glas eln kann, welches s der Asche des Brennmaterials durch das Abschmelzen ns und durch das Schadhaftwerden oder Ueberfüllen der ergiebt. Die Länge der Thonne richtet sich immer nach ge der Einströmungs-Oeffnung, welche von dem Feuer- den Schmelzraum führt. In Böhmischen Oefen ist sol- so lang, dass die Flamme ungehindert in den Schmelz- einströmen kann. Bei Französischen Oefen ist dieselbe lang, als der ganze Schmelzraum. Bei ersteren strömt mme in der Mitte des Kreises, welchen dieselbe im ilden, empor, berührt sie an einem kleinen Theile ihrer , stösst sich dann oben an der Kuppe und berührt dann kweg die Oberfläche derselben. Bei den Französischen sind die Häfen aber auch der Berührung der Flamme im gen derselben sehr ausgesetzt, nebendem dass sie im eg von ihr getroffen werden. Bei den Böhmischen Oefen er Feuerraum Fig. 3. a a d d unter den Bänken hin, auf n die Häfen stehen, und hat zur Länge den Durchmesser ens; die Breite und Höhe desselben richtet sich aber nach enge und Beschaffenheit des Brennmaterials, welches da- verbrannt werden soll. Der Feuerraum a a d d ist mit me der Einströmungs-Oeffnung b b c c ganz überwölbt. überwölbten Raum nennt man die *Schiergewölbe*, en von den Bänken, auf welchen die Glashäfen stehen, chlossenen Raum die *Feuergasse*.



ei den Fran- ten Oefen ist der Feu- gewöhnlich länger, als ere Theil des , weil die

Heerde a b c d länger sind, als die Dicke der Ringma
beträgt, und die Thonne c c b b die Länge des Schmelzraum
hat. Die Schiergewölbe reichen bei diesen Oefen nie in
Schmelzraum, da die Einströmungs-Oeffnung wie die Thor
genau die Länge desselben hat. Damit die Häfen ohne Anst
in und aus dem Ofen gebracht werden können, muss die Feu
gasse eine solche Weite, und die Schiergewölbe eine sol
Höhe haben, dass solche nirgend streifen oder zwängen.
Grösse der Häfen muss daher mit jener des Ofens in einem g
wissen Verhältnisse stehen, damit nicht der Feuerraum im V
hältniss des Schmelzraumes zu gross wird, wobei zu bemerk
ist, dass ovale Häfen stehend, runde Häfen aber liegend in d
Ofen gebracht werden.

Bei den Böhmiscchen Oefen muss die Bankhöhe glei
sein der Summe aus der Höhe der Schiergewölbe, der Dic
der Gewölbsteine und der Dicke der Thonblatten, auf welch
die Häfen unmittelbar stehen, den *Bankblatten*. Weil
Schiergewölbe unter den Bankblatten angebracht sind, und
Häfen zum Theil über denselben stehen, dieselben müss
deshalb auch sehr stark sein. Die Höhe der Bänke der Fra
zösischen Oefen wird aber blos durch die Erfahrung bestimı
in welcher Höhe die Hitze die Glashäfen am stärksten trifft.

Unter den Heerden ist wie bei anderen Feuerungen
Aschenfall angebracht, welcher mit denselben in sehr viel
nicht nur Böhmischen, sondern auch Französischen Hütten dur
eine mehr oder minder grosse viereckige Oeffnung in Verbi
dung steht, so dass nicht nur Asche, sondern auch sehr vi
Kohlen in den Aschenraum fallen, und hier nutzlos verbrenn
Da in den Böhmischen Oefen der Feuerraum viel kürzer i
als in den Französischen, so sammeln sich oft zu viele Kohl
in demselben an, besonders wenn das Holz nicht recht trock
ist. Man lässt daher häufig die Aschenfallgewölbe unter d
ganzen Ofen durchlaufen, und bringt in der Mitte der Thon
eine dritte Oeffnung an, durch welche Kohlen abfallen, u
Luft einströmen kann. In neuerer Zeit wird indessen die A
wendung der Roste immer allgemeiner.

Der Feuerraum besteht hiernach in allen Glas-Oefen a
folgenden Theilen:

1) dem Raume b b c c Fig. 3. und 4. zwischen den Schierg

wölben und den Bänken. Dieser bildet immer ein Parallelepipedum, dessen Länge und Breite jener der Einströmungs-Oeffnung, die Höhe aber der Bankhöhe gleichkommt. Der körperliche Inhalt desselben soll mit A. bezeichnet werden;

2) aus dem Raume in den Schiergewölben. Dieser lässt sich als aus folgenden Körpern zusammengesetzt ansehen und berechnen:

a) einem Parallelepipedum, das zu seiner Länge die Länge des Schiergewölbes 2 a b, zu seiner Breite die Breite der Feuergasse 2 b e und zu seiner Höhe die Höhe der Windenlagen des Schiergewölbes hat. Dieser Körper soll mit B. bezeichnet werden;

b) einem halben Parallelepipedum, dessen Länge und Breite der Länge und Breite des Körpers B. entspricht, dessen Höhe aber dem Abstande des Gewölbes von dem Körper B. an seiner Ausmündung in den Raum K. gleichkommt. Dieser Körper wird durch die Steigung des Gewölbes gegen innen gebildet, und soll C heissen.

c) Das Schiergewölbe selbst kann dieser Steigung ungeachtet ohne grossen Fehler als ein Halb-Cylinder berechnet werden, dessen Länge der Länge des Schiergewölbes a b, dessen Durchmesser aber der Breite desselben 2 b e gleichkommt. Dieser Körper soll D. heissen.

Die gebräuchlichsten Maasse der verschiedenen Theile des Feuerraumes sind folgende, und zwar:

Bei dem Ofen	Körper A.			Körper B.			Körper C.			Körper D.	
	lang Zoll	breit Zoll	hoch Zoll	lang Zoll	breit Zoll	hoch Zoll	lang Zoll	breit Zoll	hoch Zoll	lang Zoll	Durchmess. Zoll
Nro. 1.	25	18	34	45	18	8	45	18	3	45	18
Nro. 2.	25	18	34	45	18	8	45	18	3	45	18
Nro. 3.	25	20	34	45	20	8	45	20	3	45	20
Nro. 4.	25	18	34	45	18	8	45	18	3	45	18
Nro. 5.	25	18	34	45	18	8	45	18	3	45	18
Nro. 6.	30	20	34	45	20	8	45	20	3	45	20
Nro. 7.	75	17	22	25	17	19	25	17	3	25	17
8.	60	17	20	25	17	23	25	17	3	25	17
9.	71,4	25	18	25	25	12,5	25	25	3	25	25

Hiernach ist
bei dem Ofen Nro. 1, 2, 4 und 5

der Körper A = 25. 18. 34. = 15,300 Cub.′
B = 45. 18. 8 = 6480.
für 2 Schiergewölbe = 12,960 „
$C = \frac{45.\ 18.\ 3.}{2} = 1{,}215.$
doppelt genommen = 2,430 „
$D = \frac{9_2.\ 3{,}14.\ 45}{2} = 5723.$
doppelt = 11,446 „

Summa 42,136 Cub.′

Bei dem Ofen Nro. 3. ist

der Körper A = 25. 20. 34. = 17,000 Cub.′
B = 45. 8. 20. 2 = 14,400 „
C = 45. 20. 3. = 2,700 „
D = 10_2. 3,14. 45. = 14,130 „

Summa 48,230 Cub.′

Bei dem Ofen Nro. 6. ist

der Körper A = 30. 20. 34. = 20,400 Cub.′
B = 45. 8. 20. 2 = 14,400 „
C = 45. 20. 3. = 2,700 „
D = 10_2. 3,14. 45. = 14,130 „

Summa 51,630 Cub.′

Bei dem Ofen Nro. 7. ist

der Körper A = 75. 22. 17. = 28,050 Cub.′
B = 25. 19. 17. 2 = 16,150 „
C = 25. 17. 3. = 1,275 „
D = $8{,}5_2$. 3,14. 25. = 5,672 „

Summa 51,147 Cub.′

Bei dem Ofen Nro. 8. ist

der Körper A = 60. 20. 17. = 20,400 Cub.′
B = 25. 23. 17. 2 = 19,550 „
C = 25. 17. 3. = 1,275 „
D = 85. 3,14. 25. = 5,672 „

Summa 46,897 Cub.′

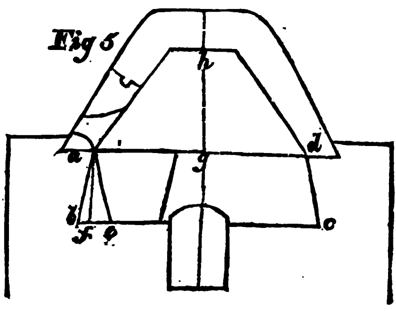
Bei dem Ofen Nro. 9. ist

Körper A	= 71,4. 25,0. 18,0.	= 32,130 Cub.′
B	= 12,5. 25,0. 25,0. 2	= 16,150 „
C	= 25. 25. 3.	= 1,875 „
D	= $12{,}5_2$. 3,14. 25.	= 9,812 „
	Summa	59,967 Cub.′

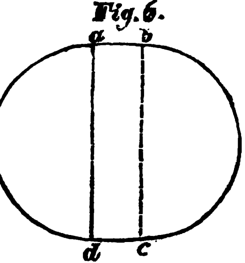
II. Der Schmelzraum.

Obschon nicht nur der Raum des Ofens bis zu der Ober- der Häfen, sondern auch der Raum in dem Kuppenge- als Schmelzraum anzusehen ist, so halte ich doch für ıessen, von jenem besonders zu sprechen.

Der Schmelzraum, von welchem hier die Rede ist, ist ı der Raum, in welchem die Häfen aufgestellt sind. Der ontaldurchschnitt desselben hat in den Böhmischen Oefen unde oder länglich runde Form, in den Französischen Oe- ie Form eines Rechtecks. Hinter den Häfen erweitert dieser Raum gegen unten bei beiden Gattungen von etwas, damit sich die bei a b c Fig. 5 hinter ben herumziehen kann, ch das Schmelzen ıefördert wird.



Dieser Raum ist daher ınden Oefen ein ab- zter Kegel, bei ova- fen ein abgestutzter nebst einem Prisma Fig. 6, welches Fig. 5 die fläche a b c d, und zur Höhe die nung a b Fig. 6 hat. Bei vierek- Oefen ist der ganze Schmelzraum isma, welches zu seiner Grundflä- ig. 5. die Figur a b c d und zu Höhe die Länge des Schmelzrau- st.



ie Form und Grösse dieses Raumes wird beinahe gänz- ırch die Form und Grösse der in demselben aufgestellten

Häfen bestimmt, und hat daher bei den oben verzeichneten O-
fen folgende Maasse:

	Prisma (Fig. 5.)					Abgestutzter Kegel			
	ad	bc	Mittel hieraus	af	Höhe	oberer	unt. Durchmess.	Mittel hieraus	Hö
.	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll	Zo
Nr. 1.						70	76	73	17
Nr. 2.						70	76	73	2
Nr. 3.						80	88	84	24
Nr. 4.	60	66	63	17,4	15	60	66	63	17
Nr. 5.	60	66	63	20,9	15	60	66	63	2
Nr. 6.	66	74	70	24,5	20	66	74	70	24
Nr. 7.	65	71	68	18	75				
Nr. 8.	65	71	68	22	60				
Nr. 9.	70,4	78,6	74,5	24,5	68,1				

wobei ich bemerke, dass der Einfachheit wegen der abgestut
Kegel als Cylinder berechnet wird, der zum Durchmesser d
arithmetische Mittel des obern und untern Durchmessers die
Kegels hat.

Hiernach ist bei dem Ofen

Nro. 1. $36{,}5^2 . 3{,}14 . 17{,}4.$ = 72,785 Cub.'
Nro. 2. $36{,}5^2 . 3{,}14 . 20{,}9.$ = 87,414 „
Nro. 3. $42^2 . 3{,}14 . 24{,}5.$ = 135,705 „
Nro. 4. $31{,}5^2 . 3{,}14 . 17{,}4 = 54{,}213$ Cub.'
$63 . 17{,}4 . 15 = 16{,}443$
= 70,656 „
Nro. 5. $31{,}5^2 . 3{,}14 . 20{,}9. = 65{,}117.$
$63 . 20{,}9\ 15 = 19{,}750$
= 84,867 „
Nro. 6. $35^2 . 3{,}14 . 24{,}5. = 94{,}240.$
$70 . 20 . 24{,}5. = 34{,}300.$
= 128,540 „
Nro. 7. $75 . 68 . 18.$ = 91,800 „
Nro. 8. $60 . 68 . 22.$ = 89,760 „
Nro. 9. $68{,}1 . 74{,}5 . 24{,}5.$ = 124,299 „

III. Der Raum in der Kuppe.

Dieser kommt, wenn man die Arbeits-Oeffnungen mit b
rücksichtigt, bei runden Oefen einer Halbkugel von dem Durc
messer des Ofens in der Höhe ad Fig. 5 sehr nahe, und ka
im Durchschnitt auch so berechnet werden.

Der Raum in der Kuppe eines ovalen Ofens ist gleichzusetzen einer Halbkugel von dem Durchmesser ad Fig. 6 in der Höhe ad Fig. 5, welche mit K bezeichnet werden soll, und einem halben Cylinder von demselben Durchmesser, und der Höhe ab Fig. 6, welcher mit Z. bezeichnet wird.

Der Kuppenraum eines viereckigten Ofens wäre als eine abgestutzte vierseitige Pyramide zu berechnen, welche zu ihrer Basis die Weite des Ofens in der Höhe ad Fig. 5., zu ihrer obern Abschnittfläche die obere Weite der Kuppe, und zu ihrer Höhe die Höhe gh hat, wenn nicht die Erfahrungen, welche man in Beziehung auf das Ablaufen der an dem Gewölbe entstehenden Schlacken gemacht, und die Anlegung der Arbeits-Oeffnungen einige Unregelmässigkeiten bei diesem Raume veranlassen würden. Nach vielfältigen Beobachtungen, welche ich über diesen Gegenstand angestellt, wird man der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man das arithmetische Mittel der obern und untern Länge dieses Raumes mit dem arithmetischen Mittel der obern und untern Breite desselben, das Product hieraus mit der Höhe multiplicirt, und die sich ergebende Zahl von Cubikfussen um $1/8$ vergrössert.

Die Form und Grösse dieses Raumes richtet sich grösstentheils nach den Abmessungen des Schmelzraumes, wonach folgende Maasse als die gewöhnlichen angenommen werden können.

	Kugel	Cylinder		Abgestutzte Pyramide						
	Durchmesser	Durchmesser	Höhe	Länge der Grundfläche	Länge der Oberfläche	Mittel hieraus	Breite der Grundfläche	Breite der Oberfläche	Mittel hieraus	Höhe
1.	70									
2.	70									
3.	80									
4.	60	60	15							
5.	60	60	15							
6.	66	66	20							
7.				75	45	60	65	17	41	30
8.				60	36	48	65	17	41	30
9.				68,1	41,4	54,7	70,4	25	47,7	30

Hiernach ist bei dem Ofen

Nro. 1. $\frac{4.\ 35^3.\ 3{,}14.}{3.\ 2.} = 89{,}751$ Cub.'

Nro. 2. Ebenso $= 89{,}751$ „

Nro. 3. $\frac{4.\ 40^3.\ 3{,}14.}{3.\ 2.} = 133{,}973$ „

Nro. 4. $K = \frac{4.\ 30^3.\ 3{,}14}{3.\ 2.} = 56{,}520.$

$Z = \frac{30^2.\ 3{,}14.\ 15}{2.} = \underline{21{,}495} = 78{,}015$ „

Nro. 5. Ebenso $= 78{,}015$ „

Nro. 6. $K = \frac{4.\ 33^3.\ 3{,}14}{3.\ 2.} = 75{,}228.$

$Z = \frac{33^2.\ 20.\ 3{,}14}{2.} = \underline{34{,}195} = 109{,}423$ „

Nro. 7. $60.\ 41.\ 30 = 73{,}8 + \frac{73{,}8}{8} = 83{,}025$ „

Nro. 8. $48.\ 41.\ 30 = 59{,}04 + \frac{59{,}04}{8} = 66{,}420$ „

Nro. 9. $54{,}7.\ 47{,}7.\ 30 = 78{,}275 + \frac{78{,}275}{8} = 88{,}060$ Cu

und nun lässt sich berechnen, wie viel leerer Raum in jede dieser Oefen bleibt, wenn man die Gehalte der Glashäfen, w sie im Glas-Ofen stehen, mithin *nach Abzug der obenbemer ten Schwindung*, von dem hohlen Raume der Glas-Oefen, welchen sie stehen, abzieht. Die oben näher beschrieben Häfen haben folgende cubische Gehalte:

1. Die runden Weissglashäfen.

hier ist $\left(\frac{15{,}5+12{,}7}{4}\right)^2 3{,}14.\ 15{,}6 = 2{,}435$ C.' u. 8 Häf. $= 19{,}480$ C

2. Die runden Fensterglashäfen.

$\left(\frac{18+14{,}6}{4}\right)^2 3{,}14.\ 18{,}8 = 3{,}922$ Cub.' und 6 Häf. $= 23{,}532$ Cub

3. Die runden Spiegelhäfen.

$\left(\frac{20{,}4=16}{4}\right)^2 3{,}14.\ 22 = 5{,}721$ Cub.' und 6 Häf. $= 34{,}326$ Cub

4. *Die ovalen Weissglashäfen.*

$$\left(\frac{24+15+17+12}{5 \,.\, 2}\right)^2 3{,}14 \,.\, 16{,}2 = 2{,}352 \text{ C.}' \text{ u. } 10 \text{ Häf.} = 23{,}520 \text{ C.}'$$

5. *Die ovalen Fensterglashäfen.*

$$\left(\frac{24+15+17{,}6+12{,}6}{5 \,.\, 2}\right)^2 3{,}14 \,.\, 19{,}8 = 2{,}978 \text{ C.}' \text{u. } 8 \text{ H.} = 23{,}824 \text{ C}'$$

Die cubischen Gehalte der ganzen Glas-Oefen betragen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Feuerraum	42,136	42,136	48,230	42,136	42,136	51,630	51,147	46,897	59,967
Schmelzraum	72,785	87,414	135,705	70,656	84,867	128,540	91,800	89,760	124,299
Raum in der Kuppe	89,751	89,751	133,973	78,015	78,015	109,423	83,025	66,420	88,060
Summa	204,672	219,301	317,908	190,807	205,018	289,593	225,972	203,077	272,326

Die Gehalte der zu diesen Oefen gehörigen Häfen betragen:

19,480	23,532	34,326	19,480	23,532	34,326	23,520	23,824	34,326

somit verhält sich der Raum, den die Häfen einnehmen, zu dem innern Raume des Ofens wie

1:10,5	1:9,3	1:9,3	1:9,8	1:8,7	1:8,4	1:9,4	1:8,4	1:7,9

Aus dieser Darstellung geht nun hervor:

1) dass runde und ovale Oefen viel längere Schiergewölbe und höhere Bänke haben, als viereckigte, da
2) die ersteren unter den letzteren hinziehen, und somit
3) die Häfen zum Theil auf diese Gewölbe gestellt werden müssen.
4) Sollen runde und ovale Oefen keinen unverhältnissmässig grossen hohlen Raum enthalten, so muss die Einströmungs-Oeffnung für die Flamme in den Schmelzraum bei ersteren ein Quadrat, bei letzteren ein Oblong sein, das nur gerade die Flamme fassen kann.
5) Je mehr Häfen in den Ofen gestellt werden, desto mehr entfernen sich solche von der Einströmungs-Oeffnung, desto mehr unnützer Raum entsteht daher in dem Ofen, und desto weniger trifft die einströmende Flamme die Seitenwände der Häfen.
6) Bei dem runden Ofen bieten die Häfen der einströmenden Flamme die wenigste Fläche dar; je mehr der Ofen die längliche Form annimmt, desto grösser wird die Fläche der Häfen, welche von der einströmenden Flamme berührt werden kann. Bei viereckigten Oefen ist diess am mehrsten der Fall.

7) Runde Oefen haben den grössten, viereckigte den kleinsten leeren Raum.

8) Oefen mit vielen kleinen Häfen haben mehr leeren Raum als Oefen, die mit wenigen grossen Häfen besetzt sind.

9) Bei runden und ovalen Häfen strömt die Flamme durch die kleine Oeffnung zwischen den hohen Bänken gerade empor, bricht sich an der Kuppe, und berührt die Häfen hauptsächlich nach dieser Brechung, wo im Gegentheil bei viereckigten Oefen die Häfen auf niedrigen Bänken ganz in der emporsteigenden Flamme stehen, und von solcher noch einmal getroffen werden, nachdem sie sich an der Kuppe gebrochen hat.

10) Haben die Schiergewölbe bei runden und ovalen Oefen von dem Drucke der darauf stehenden Häfen, von dem unvermeidlich sich darauf ansammelnden Glase, und von der darin concentrirten Hitze sehr viel mehr zu leiden, als bei viereckigten Oefen, wo die Schiergewölbe keine Last zu tragen haben, von keiner Glasmasse angegriffen werden und die Flamme ganz ungehindert in den Schmelzraum strömen kann.

11) Müssen runde und ovale Oefen eine besondere Oeffnung zum Einsetzen der Häfen im Schmelzraume erhalten, wodurch ihre Dauerhaftigkeit vermindert wird.

12) Müssen in den runden und ovalen Oefen die schadhaften Häfen zerschlagen, die daranstehenden Häfen nachgerückt und die neuen Häfen zunächst an die Einsatz-Oeffnung gestellt werden, wo bei viereckigten Oefen der schadhafte Hafen ganz aus dem Ofen gebracht, und der neue sogleich an die Stelle gestellt werden kann, wo der abgängige weggenommen worden.

Dieser Thatsachen ungeachtet findet man noch immer eben so viele runde und ovale, als viereckigte Oefen, obschon die Erfahrung beweist, dass letztere bei dem nämlichen Holzaufwande viel kürzere Schmelzzeiten für die nämlichen Glassätze zulassen, und weit längere Campagnen machen, als letztere.

---

2. *Ueber die Emailmalerei.*

Von

ALFRED ESSEX.

(Im Auszuge aus Lond. and Edinb. phil. Journ. and phil. Magaz. 3. ser. June 1837.)

Die Abhandlung über Glasmalerei, welche in diesem Journal Bd. X, S. 112 mitgetheilt wurde, bestimmt mich zu Mittheilung einer kurzen Nachricht über die mit jener in naher Verbindung stehende Emailmalerei.

Es sei mir vorher gestattet, ein paar Bemerkungen über Glasmalerei mitzutheilen.

Cooper bemerkt in der Abhandlung über die Zusammensetzung des alten Rubinglases *), der vorzüglichste Unterschied zwischen altem und neuem Rubinglase bestehe darin, dass jenes ein hartes und strengflüssiges Crownglas zur Basis habe; das jetzige aber Flintglas. Diess gilt noch jetzt (Cooper schrieb 1824), und man kann hinzufügen, dass das neue Rubinglas auch noch in anderer Hinsicht dem alten nachstehe; während nämlich das letztere der Hitze des Glasofens ausgesetzt, seine Farbe unverändert beibehält, so leidet das erstere dabei beträchtlich und wird bisweilen fast schwarz. Die Wichtigkeit dieses Umstandes ist einleuchtend, wenn man erwägt, dass zu Folge desselben es unmöglich ist, auf neues Rubinglas zu malen, da die zum Einschmelzen der Farben nöthige Hitze dasselbe verderben würde. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, nehmen die neueren Künstler zu folgendem Mittel ihre Zuflucht. Sie malen auf gewöhnliches Glas in der Nüance der Farben, die der Rubingrund fordert, und befestigen dann das Rubinglas auf der Rückseite, so dass das Fenster in diesem Falle aus zwei Platten besteht.

Der Verf. jener Abhandlung bemerkt, dass das Material, womit die alten Glasmacher ihr Glas roth färbten, Kupferoxydul gewesen sei; indessen ergiebt sich aus der von Cooper angestellten Analyse, dass er auch einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber erhielt.

*) Ann. of philosophy sec. ser. v. VII. 105.

Man glaubt gewöhnlich, und auch der Verf. jener Abhandlung nimmt es an, dass Kupfer das Grün in der Emailmalerei liefert. Diese Angabe ist richtig, wenn man sie auf die Erzeugnisse der Künstler beschränkt, welche vor Herrn Charles Muss im Email malten. Dieser Künstler aber wandte, wie ich es auch thue, Chromoxyd zur Erzeugung des Grün an, und entfernte das Kupfer gänzlich. Ebenso wende ich zur Erzeugung der Emailfarben weder Eisen noch Mangan an.

Wenn der Verf. des Aufsatzes über Glasmalerei bemerkt, dass die Nachrichten, welche man in verschiedenen Werken über diese Kunst findet, keineswegs genügend und vollständig sind, so kann man diese Bemerkung mit vollem Rechte auch auf die eben so interessante und schöne Kunst der Emailmalerei anwenden. Die Schriftsteller über das Emailliren werfen die Kunst *in* Email zu malen mit der Kunst *auf* Glas oder Porcellain zu malen zusammen, obgleich diese drei Künste eben so verschieden sind, als ihre Producte: ein gemaltes Fenster, eine reich verzierte Vase und ein Emailgemälde.

Email ist eine Substanz, die zur Basis ein weisses und vollkommen durchsichtiges Glas hat. Wird eine kleine Menge Goldoxyd, Kupferoxyd, Kobaltoxyd oder einiger anderen Metalloxyde zu dieser Basis gesetzt, so liefert sie ein gefärbtes durchsichtiges Email. Dieses Email wird auf Silber und Gold gelegt, und zur Verzierung von Dosen, Uhrgehäusen und ähnlichen Artikeln angewandt. Vor der Anwendung des Emails werden verschiedene Muster in das Metall gravirt, die durch die Reflexion des Lichts in ihren glänzenden Zügen dem gefärbten Email ein sehr schönes Lüstre geben. Bisweilen werden diese emaillirten Bijouteriewaaren noch mit Gemälden in Email verziert, die man auf einen durchsichtigen Grund legt, hinter welchem das gravirte Gold sich befindet, das dann einen grossen Glanz über das Bild verbreitet. Den schönsten Effect bringt in dem Falle, dass darauf gemalt werden soll, das opalescirende hervor, welches dis Emailleurs *Opal* nennen; die milchweisse und glänzende Farbe des Edelsteins wird diesem Email durch *Arsenikoxyd* ertheilt.

Wird dem erwähnten durchsichtigen Email Zinn- oder Antimonoxyd zugesetzt, so entsteht ein undurchsichtiges Email. Ich vermuthe, bin dessen aber nicht gewiss, dass Antimonoxyd

in einigen Venetianischen Emails enthalten ist. Ich habe ein Email mit blossem Antimonoxyde als färbende Substanz bereitet, welches weisser war, als die Proben aus ausländischen Fabriken, und in hohem Grade das wachsartige Ansehen besass, das früher so sehr von den Verfertigern der Zifferblätter für Uhren geschätzt wurde. Indessen die Substanz, welcher das Email gewöhnlich seine weisse Farbe und Undurchsichtigkeit verdankt, ist Zinnoxyd.*)

Das Email, welches zur Verfertigung der Platten dient, auf welchen man die Emailbilder ausführt, kommt aus Venedig. Es hat die Gestalt runder Kuchen von 3 bis 7 Zoll Durchmesser, ½ bis ¾ Zoll Dicke und ½ bis 3 Pfund an Gewicht. Es ist milchfarben, schwer, weniger spröde als Glas, und hart genug, um Crownglas zu ritzen. Sein Bruch ist muschelig, und besitzt einen harzartigen Glanz; es schmilzt bei einer Temperatur, die etwas niedriger liegt, als der Schmelzpunct des Goldes. Der Preis desselben schwankt zwischen 12—20 Schillingen das Pfund. Ich habe es nicht analysirt, aber seine Bestandtheile sind nach verschiedenen Autoren Kieselerde, ein Alkali und die Oxyde von Blei und Zinn, so wie, nach meiner obigen Vermuthung, auch Antimonoxyd.

Jede Emailfarbe besteht, wie das Email selbst, aus einem vollkommen farblosen und durchsichtigen Glase als Basis, und verdankt seine Färbung einem Metalloxyde. So bilden Kieselerde, Borax und das rothe Bleioxyd die Base oder den Fluss einiger Farben: Die Eigenthümlichkeiten der Oxyde machen es nöthig, jedes derselben nach seiner Weise zu behandeln, so ist z. B. der Fluss, welcher sich am besten eignet, um eine schöne Farbe mit Gold zu erzeugen, ohne Wirkung, wenn er mit Kobaltoxyd gebraucht wird.

Die Platten für die Emailmalerei werden folgendermaassen zubereitet: Eine Platte von Gold oder Kupfer**) wird nach ein-

*) In den Glashütten bei London wird eine Substanz bereitet, die man im Handel Glasemail (glass-enamel) nennt, und welche ihre Undurchsichtigkeit und Weisse dem Arsenikoxyde verdankt. Sie ist glasartig, spröde, leicht zu ritzen, leichtflüssig und sehr weiss. Man braucht sie für die ordinairen Zifferblätter der Uhren, und die weissen halbdurchsichtigen Verzierungen an Mantelschlössern, Toiletten u. s. w.

**) Mehrere Encyclopädien geben an, dass Silber zu dem Zwecke

ander mit 3 verschiedenen Lagen von Email überzogen. Man reibt das Email zuerst in einem Agatmörser, und schmilzt es dann lageweise auf. Nachdem die Platte auf diese Weise vorbereitet ist, beginnt der Künstler das Gemälde in derselben Weise auszuführen, wie der Maler in Oel- oder Wasserfarben. Der Hauptunterschied besteht darin, dass während dieser nur zu warten braucht, bis eine Lage getrocknet ist, um eine neue auftragen zu können, der Emailmaler sein Werk jedesmal durchs Feuer muss gehen lassen. Hierdurch werden die Farben verglast und mit ihrer Unterlage völlig verschmolzen. Diess ist nicht so vollkommen bei Glas- und Porcellanmalerei der Fall. Die Farben der letztern sind gewöhnlich nur an der Oberfläche befestigt, und unter gewissen Umständen können sie abspringen. Auch können Glas und Porcellan keiner so hohen Temperatur ausgesetzt werden, als die Emailplatten, daher sind die Farben für diese Art der Malerei weit leichtflüssiger, als die der Emailmalerei. Diese Leichtschmelzbarkeit wird ihnen durch eine grössere Menge von Bleioxyd oder Alkali, oder auch von beiden zugleich ertheilt. Dieser Ueberschuss macht aber auch die Mischung zu einem unvollkommenen Glase, und macht sie der zersetzenden Einwirkung der schädlichen Gase zugänglich, die sich bisweilen in der Atmosphäre in Folge fauliger Ausdünstungen u. s. w. befinden.

Die Schwierigkeit, die Emailfarben zu behandeln, macht die Emailmalerei langsam, und deshalb ist sie selten zum Malen nach der Natur, und meist nur zum Copiren angewandt worden. Ein Vorzug der Emailmalerei besteht noch darin, dass während Glas- und Porcellanmalereien nicht über 3 bis 5 Mal

angewandt werde, und Walpole erzählt in seinen „Anecdotes of painting“, dass Petitot Silberplatten angewandt habe. Diess kann nicht richtig sein, denn Silber hat die Eigenschaft, das Email in allen Richtungen zu zersprengen, so oft es ins Feuer gebracht wird. Daher wird es nöthig, dieses Metall, wenn es emaillirt worden ist, sehr starker Hitze auszusetzen, um das Email zu schmelzen und die Sprünge wieder zu schliessen. Diess würde natürlich die Züge eines Gemäldes ganz zerstören. Silber kann daher nur für durchsichtige Emaillirung angewandt werden, aber es giebt keinen so reichen und schönen Effect, als Gold, und wird deshalb blos da angewandt, wo der hohe Preis des Goldes seine Anwendung verbietet; zu Sternen der Ritterorden, maurerischen Emblemen, militairischen Ornamenten u. s. w.

ins Feuer kommen dürfen, der Emailmaler in dieser Hinsicht keine andere Grenze hat, als die Vollendung des Bildes. Man bringt die Bilder 10 bis 12 Mal und noch öfters ins Feuer. Um die Pracht des Colorits der vorzüglichsten Meister der Malerei zu erreichen, muss natürlich der Emailmaler im Besitz von Farben sein, welche die Oelfarben ersetzen können. In diesem Bezuge waren die Maler in früherer Zeit sehr beschränkt *). Glücklicherweise aber haben die Entdeckungen der neuern Chemie das Material dargeboten, um diesem Mangel abzuhelfen. Von den Metallen, welche bis vor Kurzem nur den Chemikern bekannt waren, und als blosse Curiositäten betrachtet wurden, Platin, Uran und Chrom werden bereits vier der schönsten und nützlichsten Farben für die Palette des Emailmalers bereitet. Vor der Einführung des Platinoxyds durch Muss kannte man kein schönes und intensives Braun auf Email; brachte man diese Farbe durch Mischung von andern zu Stande, wie es üblich war, so veränderte sie sich bei wiederholtem Erhitzen, wurde dunkler und mager, und nahm das Ansehen von Lehm an. Dagegen giebt das Platinoxyd ein schönes, unzerstörbares, durchsichtiges Emailbraun, welches durchaus nicht vom Feuer verändert wird.

Cooper bemerkt, dass man mit schwarzem Platinoxyd ein intensives Schwarz für die Emailmalerei erzeugen könne. Ich habe viele Versuche damit angestellt, es giebt zwar ein Schwarz, aber dieses ist nicht intensiv genug, um es anwenden zu können. Ich besitze ein Schwarz von grosser Itensität, welches unveränderlich im Feuer ist, und worin sich kein schwarzes Platinoxyd befindet. Ich habe es 40 Mal der Hitze des Emaillirofens ausgesetzt, ohne dass seine Farbe sich verändert hätte.

Man kann im Handel keine Farben für die Emailmalerei erhalten; die, welche zu dem Zwecke verkauft werden, taugen blos für die Porcellanmalerei. Ich habe viele Zeit auf die Verbesserung derselben verwendet für meinen Bruder, den Emailmaler W. Essex. Vorzüglich bin ich so glücklich gewesen, es dahin

*) Ure hat in seinem chemischen Wörterbuche eine, wie er angiebt, schätzbare Reihe von Vorschriften zu Emailfarben gegeben. Der unglückliche Künstler, welcher versuchen möchte, nach diesen Vorschriften zu arbeiten, würde gewiss finden, dass sie überaus unnütz sind.

zu bringen, dass die Farben auf der Palette fast dieselbe Farbe haben, wie wenn sie aus dem Feuer kommen. Mit Farben dieser Art ist der Künstler im Stande, den Effect seines Bildes schon während des Malens zu beurtheilen, und es ist dadurch möglich geworden, genauer zu copiren.

Brogniart behauptet in seiner Arbeit über die Schmelzfarben, dass alle Oxyde, welche nur wenig Sauerstoff, und diesen im lose gebundenen Zustande enthalten, nicht als Schmelzfarben angewandt werden könnten, weil sie in der Hitze ihren Sauerstoff verlören. Diess ist indessen nicht richtig, denn keine Farben sind so unzerstörbar im Feuer, als die mit Gold und Platin erzeugten, und schon Cooper bemerkt als eine interessante Thatsache, dass das Platinoxyd, welches an sich so leicht zersetzbar ist, mit dem Emailfluss geschmolzen, ohne Zersezzung der grössten Hitze ausgesetzt werden könne.

Wer die bekannten Emailrecepte kennt, muss sich über die sonderbar zusammengesetzte Mischung derselben wundern, welche sie fast alle darbieten. Von der Nothwendigkeit ihrer Vereinfachung, und dem Grade, bis zu welchem diese möglich ist, möge das Folgende ein Beispiel geben.

In den „Transactions of the society for the encouragement of arts“ vol. XXXV. p. 49 ist angegeben, dass man Herrn Wynn für seine Vorschriften zur Bereitung von Emailfarben u.s.w. 20 Guineen votirt habe. Eins dieser Recepte, für Grün, lautet folgendermaassen:

„Fritte für durchsichtiges Grün.“

Nimm:	Feuerstein gepulvert	3	Theile.
	Fluss Nro. 2	3	„
	Grünes pot-metall Glas	1 ½	„
	Mennige	7 ½	„
	Rohen Borax	2 ½	„
	Grünes Kupferoxyd	1 ¼	„

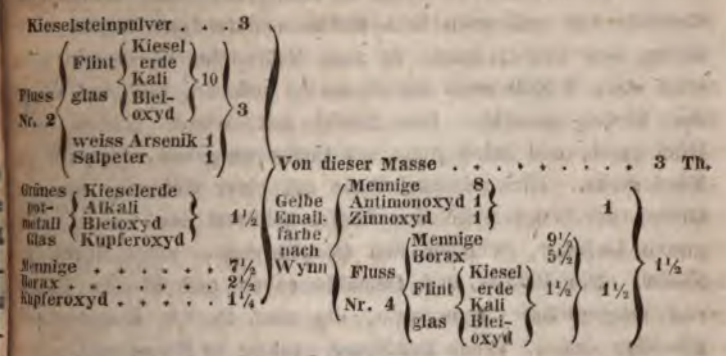
Schmelze diess in einem Tiegel, giesse die Masse aus, und stosse sie in einem irdenen Mörser.

Nimm dann

von der grünen Fritte	3	Theile.
von der gelben Emailfarbe	1 ½	„

Ist sie zu weich, so setze man Neapelgelb zu.“

Um die ganze Complexität dieses Recepts zu übersehen, wollen wir es zergliedern, und dann mit der Einfachheit vergleichen, welche der Erfahrung gemäss an die Stelle jener treten kann.



Man sieht hier Kieselerde 4 Mal und Bleioxyd 6 Mal, und ausser in einem Falle, wo die erste, und zweien, wo die letzte Substanz angewandt wird, kann der Künstler gar nicht wissen, in welcher Menge diese Stoffe in den künstlichen Mischungen enthalten sind, die er anwendet. Ausserdem sind noch fremde Substanzen vorhanden, wie Eisen, Mangan u. s. w., die selbst in den kleinsten Quantitäten schädlich werden können. Sie sind in der vorhergehenden Analyse nicht mit angeführt, weil sie zufällig sind.

Vergleichen wir nun diesen verwickelten Process mit den Resultaten, zu welchen die Chemie *heutzutage* dieselben zurückführen lehrt. Folgendes sind gleichzeitig die Materialien, wie die wirklichen Bestandtheile der grünen Emailfarbe, welche Herr Essex benutzt:

Kieselerde
Borax
Bleioxyd
Chromoxyd.

Hier sind alle Substanzen, welche in die Mischung eingehen, dem Verfertiger bekannt, und die Verhältnisse, in welchen sie in dieselbe eingehen sollen, stehen ganz in seiner Hand.

Der Emaillirofen, in welchem die kleinen Platten zubereitet und erhitzt werden, ist ein viereckiger Raum von etwa 12 Zoll Höhe, Tiefe und Weite, von solidem Mauerwerk um-

geben, der sich in einen verticalen Zug öffnet, in welchem Schieber zur Regulirung der Hitze sich befindet. Er ist in pa sender Höhe vom Boden angebracht, und hat vorn einen a einer eisernen Platte bestehenden Heerd, um die Platten u Gemälde vor und nach dem Erhitzen darauf zu legen. D Boden des Ofens, wenn er zum Gebrauche vorgerichtet i wird etwa 3 Zoll hoch mit Coaks*) bedeckt, und auf dies die Muffel gesetzt. Die Muffel hat weder Boden noc Rückwand, und wird ganz mit Coaks umgeben, bis auf d Vorderseite. Eine eiserne Thür mit einer Oeffnung von de Grösse der Vorderseite der Muffel schliesst das Ganze. De ganze Luftzug, welcher den Ofen speisst, zieht durch di Muffel. Die Platten und Gemälde ruhen auf dünnen Platte von ausgeglühter Thonmasse, die man in der Kunstsprach *Planches* nennt. Wenn das Feuer gehörig in Brand gekomme ist, wird die Platte oder das Bild, nachdem sie auf der eiser nen Platte gehörig getrocknet sind, allmählig unter die Muff gebracht, wobei die Planchen auf dem Coak ruhen. D grösste Hitze ist natürlich im hintern Theile der Muffel, d Platte muss deshalb, während sie im Feuer ist, gedreht wer den, um sie gleichmässig überall zu erhitzen. Diess geschie mit einer Federzange. Wenn die Farben gehörig geschmolze sind, so wird das Gemälde herausgenommen, und auf dem ei sernen Heerde der Abkühlung überlassen. In diesem Ofe können Gemälde bis zu 5 Zoll im Durchmesser eingeschmolze werden, für grössere Werke ist aber ein Ofen von andere Einrichtung erforderlich. Die Muffel des grossen Ofens h Boden und Hinterwand, und ist durch eine Thür von Eise oder feuerfestem Thon geschlossen. Weil sie überall geschlos sen ist, nennt man sie die *geschlossene Muffel*, die vorherbe schriebene dagegen die *offene Muffel.* Der Hauptunterschie besteht darin, dass durch die letztere der ganze Zug geht, d erstere aber gar nicht vom Luftzuge berührt wird. In de grössern Ofen wird das Feuer blos unter die Muffel gebrach und liegt auf eisernen Roststäben, so dass die Construction ga der eines gewöhnlichen Zugofens gleicht. Der Zug geht zw

*) Die älteren Emailmaler bedienten sich ausschliesslich der Hol kohle, die indessen den Coaks nachsteht.

schen den Stäben durch, und führt die Flamme in den Feuercanal, welcher am obern Theile einer der Seiten des Feuerraums beginnt, sie über die Muffel führt, und durch mit dem Boden der Muffel in gleicher Ebene liegende Füchse an der gegenüberstehenden Seite ableitet. Die Flamme spielt, nachdem sie die Muffel umgeben hat, gegen den Boden eines eisernen Trockenofens. Dieser enthält verschiedene Bänke; er dient dazu, die Gemälde anzuwärmen, was nöthig ist, damit sie nicht im Feuer zerspringen, was geschehen würde, wenn man sie plötzlich der Hitze der Muffel aussetzen wollte. Der Ofen ist so construirt, dass der Boden des Anwärmofens dunkelrothglühend wird, während die Muffel die Temperatur annimmt, die nöthig ist, um die Gemälde aufzunehmen. Dieser Zeitpunct wird dadurch angezeigt, dass das Innere der Muffel orangeglühend wird, wobei die Muffel etwa die Hitze, wie zur Schmelzung von Gusseisen erforderlich ist, auszuhalten hat. Bei dieser Anordnung werden die Gemälde, wenn man sie in den Anwärmofen, so lange er noch kalt ist, legt, allmählig erhitzt, bis sie zu der Temperatur gekommen sind, bei welcher sie mit Sicherheit die höhere Temperatur der Muffel aushalten.

Der Vorwurf, welchen man der Emailmalerei macht, dass sie keine Schärfe und demnach keine charakteristische Darstellung der Oberflächen gestatte, weil die Farben nach dem Schmelzen weich und verschwommen erschienen, ist besonders von Muss praktisch durch sein unübertroffenes Emailbild *the Greyhound* widerlegt worden, welches jetzt einen Bestandtheil der Sammlung des Königs von England ausmacht. Durch welche Mittel Muss seinen Zweck erreichte, die krause Eigenthümlichkeit des Originals wiederzugeben, ist nicht genau bekannt. Das Resultat einiger Versuche, welche ich selbst angestellt habe, um Farben darzustellen, die leicht schmelzen und dabei doch alle Schärfe der Formen beibehalten, war die Erzeugung von Farben, die nach dem vollkommenen Verglasen selbst die Schärfe eines Nadelstichs beibehalten.

Was endlich die Grösse der Emailbilder betrifft, so war diese früher immer sehr beschränkt. H. Bone war der erste, welcher grössere Productionen hervorbrachte. Petitot malte ein Bild von 9 $\frac{3}{4}$ Zoll Höhe und 5 $\frac{3}{4}$ Breite, das von Walpole als das vorzüglichste Emailbild gerühmt wird. Es gehört dem

Herzoge von Devonshire. Unter der Regierung der Königin Anna unternahm ein Künstler Namens Boit ein Emailgemälde von 24—22 Zoll Höhe und 16—18 Zoll Breite; es verunglückte aber, nachdem er einen Vorschuss von 1700 Pfund Sterling erhalten, und etwa 800 Pfund auf seine Versuche gewendet hatte. Es scheint demnach, dass die grössten Emailbilder sind: Bacchus und Ariadne nach Titian von Bone, und die heilige Familie nach Parmegiano von Muss. Ersteres hat 18 Zoll Höhe und 16½ Zoll Breite, und wurde von Herrn Bowles für 2200 Guineen gekauft, und befindet sich gegenwärtig im Besitz der Miss Rushout. Muss's Gemälde hat 20½ Zoll Höhe und 15¼ Breite, und scheint demnach das grösste zz sein. Es wurde von Georg IV. um 1500 Guineen gekauft.

Literatur.

Die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und *Mineralogie*, von J. Jacob Berzelius. Dritte Auflage, mit 4 Kupfertafeln. Nürnberg bei H. L. Schrag. 1837. 8. XXIV und 320 Seiten.

Die Analyse der thierischen Concretionen, oder Anleitung, diese abnormen Erzeugnisse nach ihren physischen Merkmalen kennen zu lernen, um sie auf ihre Bestandtheile im Feuer, wie auch auf hydrochemischem Wege eigenschaftlich und gewichtlich zu untersuchen, und sich mit den Wirkungen der hierzu nöthigen Reagentien bekannt zu machen, für Aerzte und Chemiker bearbeitet vom Hofrath Dr. du Menil, Grossbr. Hannöv. Ober-Bergcommissair u. s. w. Altona bei J. F. Hammerich. 1837. 8. XII und 102 Seiten.

Metalle.

I.

Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Metallsalze durch Kohle.

Von

GAY - LUSSAC.

(Annal. d. Chimie. Decbr. 1836.)

Der Hauptzweck dieser Mittheilung ist, zu zeigen, dass die Producte der Zersetzung der schwefelsauren Metallsalze durch Kohle je nach der Temperatur sehr verschieden sein können, und dass es nothwendig ist, bei den chemischen und metallurgischen Operationen auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen.

Die schwefelsauren Salze, welche ich als Beispiele gewählt habe, wurden vorher so viel als möglich getrocknet; der angewandte Kohlenstoff war geglühter Kiehnruss. Die schweflige Säure, welche sich gewöhnlich mit der Kohlensäure verband, wurde nach der in diesem Hefte d. J. beschriebenen Methode durch Manganoxyd abgeschieden.

Schwefelsaures Zinkoxyd. Das Salz wurde mit überschüssiger Kohle in einer Glasröhre dunkelroth geglüht, und diese Temperatur während der Dauer des Versuches unterhalten. Auf ein Gramm wurden bei gewöhnlicher Temperatur etwa 212 Cubikcentimeter eines Gemenges von schwefliger Säure und Kohlensäure erhalten, in welchem die beiden Gase in dem Verhältnisse von 2 : 1 standen. Der Rückstand in der Röhre brauste nicht mit Salzsäure, und hatte kaum einen Ge-

ruch nach Schwefelwasserstoff. Er bestand aus Kohle und Zinkoxyd, ohne metallisches Zink oder Schwefelzink. Nimmt man nach diesem Resultate an, dass die Schwefelsäure allein zersetzt worden sei, und an den Kohlenstoff $^1/_3$ ihres Sauerstoffs abgetreten habe, zur Bildung von Kohlensäure, setzt man ferner voraus, dass der Sauerstoff sein gleiches Volumen schwefliger Säure erzeugt, so hätte man auf 1 Gr. schwefelsaures Zinkoxyd bei 3° und 0,76 Mill. Barometerstand ein Gasvolumen von 208,6 Cubikcentimeter aus 2 schwefliger Säure und 1 Kohlensäure haben müssen, was dem Resultate des Versuches sehr nahe kommt. Wendet man zur Zersetzung des schwefelsauren Zinkoxyds eine kleinere Menge Kohle an, die blos hinreicht, die Schwefelsäure in schweflige Säure zu verwandeln, oder eine noch geringere, so bleiben die Resultate doch dieselben.

Dieses Resultat erklärt, warum man bei der metallurgischen Behandlung des Schwefelzinks, nach der Röstung, welche einen Theil in schwefelsaures Salz verwandelt, Kohlenstaub zusetzt. Bei Erwähnung dieser Operation bemerkt Dumas in seiner Chimie appliquée aux arts t. 4. 74: „zu viel Kohlenstoff verwandelt das schwefelsaure Zinkoxyd in Schwefelzink, wenig in Zinkoxyd", man sieht indessen, dass diess nicht richtig ist, wenigstens nicht unter den angegebenen Umständen.

Wenn man indessen das Gemenge, statt es in dunkler Rothglühhitze zu erhalten, schnell zum Weissglühen bringt in einer kleinen Porcellainretorte, so sind die Resultate ganz von den bei Dunkelrothglühhitze erhaltenen verschieden. Es entwickelt sich zwar schweflige Säure im Augenblick, wo die Hitze das Gemenge zu durchdringen anfängt, bald aber hört die Entwickelung auf, und man erhält dann blos noch Kohlenoxyd, gemengt mit etwas Kohlensäure; der Rückstand ist nicht mehr Zinkoxyd, sondern Schwefelzink. Dieses Product erhielt auch Berthier (Traité des essais II. 571), weil er das Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd mit Kohle unmittelbar einer sehr hohen Temperatur aussetzte.

Demnach kann das Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd mit Kohle drei verschiedene Producte liefern, je nach der Art, wie man die Wärme darauf wirken lässt:

erstens, Zinkoxyd, wenn die Temperatur nicht die Dunkelrothglühhitze übersteigt;

zweitens, metallisches Zink, wenn man, nachdem das Oxyd gebildet ist, die Temperatur bis zum Kirschrothglühen erhöhet;

drittens, Schwefelzink, wenn man die Temperatur sogleich bis zum Weissglühen steigert.

Man sieht aus diesem Beispiele, wie viel in solchen Fällen darauf ankommt, eine besondere Aufmerksamkeit auf den Ein-fluss der Temperatur zu richten, und sie nur allmählig zu er-höhen und constant zu erhalten, von dem Augenblicke an, wo ein Product erscheint, bis zu dem, wo dessen Bildung aufhört.

Berthier räth als das beste Verfahren zur Erzeugung von Schwefelzink an, wasserfreies schwefelsaures Zinkoxyd mit Kohle in einem unausgefütterten Tiegel bei Weissglühhitze zu behandeln. Ich glaube aber, dass es besser ist, das Salz durch Schwefel zu zersetzen. Führt man diese Operation in einer irdenen Retorte anfangs bei dunkler Rothglühhitze und später bei höherer Temperatur aus, so erhält man viel schweflige Säure, die man benutzen kann. Das zurückbleibende Schwefelzink enthält nur noch wenig unzersetztes Salz, das man durch eine neue Destillation mit Schwefel zerstören oder durch Auswaschen mit siedendem Wasser entfernen kann. Auch kann man das Schwefelzink durch Destilliren eines Gemenges von Zinkoxyd mit Schwefel bereiten.

Schwefelsaures Eisenoxydul. Die Zersetzung dieses Salzes mittelst Kohle wurde bei einer mässigen Temperatur vorgenommen. Es entwickelte sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure, in welchem die erstere während der ganzen Dauer des Versuches vorwaltete. Das mittlere Verhältniss der beiden Säuren war das von 78 : 22. Es blieb ein rothes Eisenoxyd ohne eine Spur von Schwefeleisen zurück. Hiernach hätte das Verhältniss der beiden Säuren wie 80 : 20 sein müssen, wenn man die Verdichtung des Sauerstoffes in der schwefligen Säure gleich 0 annimmt. Der kleine Ueberschuss von Kohlensäure rührte wahrscheinlich daher, dass das Salz etwas Oxyd enthielt.

Schwefelsaures Manganoxydul. Dieses Salz erfordert zur Zersetzung durch Kohle eine höhere Temperatur, als die beiden vorhergehenden Salze. Es entwickelte sich im ganzen Verlaufe der Operation mehr Kohlensäure, als schweflige Säure,

etwa 3 — 4 Mal mehr *)). Der Rückstand musste demnach Schwefel enthalten, und in der That gab er mit Salzsäure eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas; er war demnach ein Gemenge von Manganoxyd mit Schwefelmangan, vielleicht auch ein Oxysulfuret.

Schwefelsaure Magnesia. Die Kohle zersetzt dieses Salz erst bei Rothglühhitze. Die Menge der schwefligen Säure betrug etwa doppelt so viel, als die der Kohlensäure. Der Rückstand war reine Magnesia. Es entband sich zugleich, besonders im Anfange der Operation, etwas Schwefel. Berthier erhielt beim Erhitzen von schwefelsaurer Magnesia in einem ausgefütterten Tiegel bei sehr hoher Temperatur etwa 10 p. C. Schwefelmagnesium mit der Magnesia gemengt.

Schwefelsaures Nikeloxyd. Dieses Salz gab mit Kohle gemengt bei dunkler Rothglühhitze ein Gemenge von nahe gleichen Raumtheilen schwefliger Säure und Kohlensäure. Der Rückstand war metallisches Nikel mit sehr wenig Schwefelnikel.

Schwefelsaures Bleioxyd. Mit Kohle im Ueberschuss bei dunkler Rothglühhitze behandelt, gab dasselbe nur Kohlensäure ohne Spur von schwefliger Säure. Das Blei behält demnach allen Schwefel zurück, und bildet damit ein vollkommen neutrales Einfach-Schwefelblei. Dieses Resultat ist bemerkenswerth, weil es eine neue Analogie zwischen dem Blei und den Alkalimetallen zeigt. Welches auch das Verhältniss der Kohle zum Salze sei, das Resultat bleibt dasselbe, wenn nur die Temperatur dieselbe bleibt, das Salz verwandelt sich stets in Einfach-Schwefelblei. Nehmen wir z. B. ein Atom schwefelsaures Bleioxyd und ein Atom Kohle. Bei der niedrigsten zur Zersetzung nöthigen Temperatur bildet sich ein halbes Atom Schwefelblei, und ein halbes Atom schwefelsaures Bleioxyd bleibt unverändert. Wird die Temperatur dann höher gesteigert, so wirkt das schwefelsaure Salz und das Schwefelmetall auf einander ein, es entwickelt sich ein Aequivalent schwefliger Säure, und man erhält ein Aequivalent metallisches Blei. Es sind also hier zwei ganz von einander abgesonderte Operationen zu unterscheiden; die Wirkung der Kohle auf das schwefelsaure Bleioxyd, welche Schwefelblei mit Entwickelung von

*) Es entband sich zugleich etwas Kohlenoxydgas, es wurde aber zur Kohlensäure gerechnet, indem man sein Volumen doppelt nahm.

Kohlensäure giebt, und die des Schwefelbleies auf das schwefelsaure Salz, die nur erst bei einer höhern Temperatur eintritt, und deren Resultate metallisches Blei und schweflige Säure sind.

Nehmen wir als zweites Beispiel ein Aequivalent schwefelsaures Bleioxyd und ein halbes Aequivalent Kohle. Bei der niedrigsten zur Zersetzung erforderlichen Temperatur wird sich $\frac{1}{4}$ Aequivalent Schwefelblei bilden, und $\frac{3}{4}$ Aequivalent schwefelsaures Blei zurückbleiben. Erhöht man die Temperatur, so wirken diese nun auf einander ein, der ganze Schwefel wird sich als schweflige Säure entbinden, und Bleioxyd zurückbleiben.

Schwefelsaures Kupferoxyd. Dieses Salz gab mit überschüssiger Kohle bei sehr dunkler Rothglühhitze ein Gemenge von gleichen Raumtheilen, Kohlensäure und schwefliger Säure, das genau dem berechneten Volumen entsprach. Der Rückstand, abgesehen von der überschüssigen Kohle, war metallisches Kupfer, ohne Spur von Schwefelkupfer.

Stellt man den Versuch bei einer höheren Temperatur an, so sind die Resultate verschieden, die Gase entwickeln sich stürmisch, die Kohlensäure waltet in dem Gemenge vor und der Rückstand enthält Schwefelkupfer. Nach Berthier bleibt das Kupfer als Einfach-Schwefelkupfer zurück; diess ist möglich, aber nach den von mir erhaltenen Resultaten nicht absolut nothwendig.

Es wird nicht uninterressant sein, sich einen Augenblick bei diesen Verschiedenheiten im Resultate aufzuhalten, welche durch eine niedere und höhere Temperatur herbeigeführt werden. Nehmen wir als Beispiel die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds.

Wenn die Hitze sich rasch durch das Gemenge von Kohle und schwefelsaurem Kupferoxyd verbreitete, so wäre es gleichgültig, ob man es mässig oder stark erhitzte; das Resultat würde das nämliche bleiben. Um das Gemenge aber in der Wirklichkeit einer intensiven Hitze auszusetzen, muss es erst zu einer niedrigen Temperatur kommen, welche metallisches Kupfer und gleiche Volumina Kohlensäure und schweflige Säure liefert, wäre also das Gemenge innig, so würde die Reaction in einem Augenblicke beendigt sein, aller Schwefel würde als schweflige Säure ausgetrieben sein, und die intensivere

Hitze würde keine weitere Veränderung hervorbringen könn
Da aber auch die intensiveste Hitze das Gemenge nur langs
und von Schicht zu Schicht durchdringt, so geschieht es, d
die erste und äusserste Schicht zersetzt wird, die folgend
aber noch nicht. Wenn die zweite Schicht bis zur Tempera
der Zersetzung gelangt, so ist die erste schon zersetzt. I
schweflige Säure, welche die zweite erzeugt, findet sich n
bei höherer Temperatur mit metallischem Kupfer und Kohle
Berührung, sie wird also durch die Affinität des Schwef
zum Kupfer und des Sauerstoffes zur Kohle zersetzt. I
schwefelsaure Salz zersetzt sich auf diese Art von Schicht
Schicht, und geht dabei in Schwefelmetall über. Um al
dieses Resultat zu erlangen, ist es eine wesentliche Bedingu
das Gemenge stark und rasch zu erhitzen, damit es nicht Z
erhält, seinen Schwefel als schweflige Säure zu verlieren, w
unfehlbar geschehen würde, wenn es einige Zeit in einer Te
peratur bliebe, bei welcher zwar die Schwefelsäure, nicht al
die schweflige Säure zersetzt wird *).

Wenn im Gegentheil eine mächtige Verwandtschaft zw
schen der Schwefelsäure und dem Oxyde Statt findet, wie
den schwefelsauren Salzen der Alkalien, so fallen die beid
Temperaturen, von denen die eine die Schwefelsäure und
andere die schweflige Säure zersetzt, zusammen, und man e
hält sogleich ein Oxysulfuret, wenn die Temperatur nicht
Rothglühhitze übersteigt, oder ein Einfach-Schwefelmet
wenn sie bis zum Weissglühen gesteigert wird.

Schwefelsaures Silberoxyd. Es zersetzt sich bei s
dunkler Rothglühhitze. Die Gase, welche sich vom Anfa
an bis zu Ende der Operation entbinden, sind ein Gemenge v
gleichen Raumtheilen schwefliger Säure und Kohlensäure. I
Rückstand ist demnach metallisches Silber.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd. Die Zersetzung die
Salzes erfolgt fast noch leichter, als die des schwefelsau
Silbers. Es entbinden sich gleiche Volumina schwefliger Sä
und Kohlensäure, und Quecksilber wird reducirt.

*) Dieser Umstand erklärt die Beobachtung von Berthier, d
das schwefelsaure Zinkoxyd, wenn es mittelst Kohle in einem Tie
in Schwefelzink umgewandelt wird, einen beträchtlichen Verlust
leidet. Es könnte sogar gänzlich verschwinden.

Man sieht aus diesen wenigen Beispielen, von welcher Wichtigkeit es ist, bei chemischen Operationen, welche verschiedene Resultate bei ungleichen Temperaturen geben können, die Wirkung der Wärme zu regeln, und sie bei dem Grade, welcher eine gewisse Wirkung veranlasst, so lange zu unterhalten, bis diese Wirkung beendigt ist. Ohne diese Vorsicht bekommt man unreine Resultate, die keine sicheren Anwendungen gestatten.

Die Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Wasserstoff würde bei verschiedenen Temperaturen zu analogen Resultaten führen, wie ich mich durch Versuche mit einigen schwefelsauren Salzen überzeugt habe.

II.

Ueber die Scheidung des Iridiums zum technischen Gebrauch im Grossen, aus den Rückständen von der Ausscheidung des Platins in Petersburg.

Vom

Geheimen Bergrath FRICK.

(Poggendorff's Annal. Bd. XXXX. S. 209.)

Drei Pfund Rückstände von der Ausscheidung des Platins wurden in einem eisernen Mörser möglichst fein gestossen und gesiebt. Es blieben etwa 1 ¼ Loth grobe, schwarze, metallischglänzende Körner zurück, die so hart waren, dass sie Eindrücke in den gusseisernen Mörser und in die geschmiedete eiserne Mörserkeule machten, ohne sich in Pulver zu verwandeln. Diese groben Körner, die aus Osmiumirid bestehen, wurden zu einer besondern Bearbeitung zurückgelegt. Das feingesiebte Pulver wurde auf einem Reibstein von weissem Quarz mit einem eben solchen Läufer und destillirtem Wasser feingerieben, getrocknet und zu der nachfolgenden Arbeit aufbewahrt.

2 Pfund 30 ¾ Loth des feingeriebenen schwarzen Pulvers wurden mit dem gleichen Gewicht chemisch reinen gepülverten Salpeters gemengt. Das Gemenge wurde in sieben cylindrische Porcellanschmelztiegel vertheilt, wovon jeder 5 Zoll hoch, rund, und oben von 3 Zoll Durchmesser war. Die Tiegel waren

etwas über die Hälfte angefüllt. Ein solcher mit dem Gemeng angefüllter Porcellanschmelztiegel wurde in einen hessisch Schmelztiegel gesetzt, dieser mit einem Deckel zugedeckt u im Schmelzofen mit Holzkohlen langsam angefeuert. Das Feu muss behutsam regiert werden, damit der Inhalt des Tiegel wenn er ins Glühen kommt, nicht herausschäumt. Das Schmel feuer wird so lange fortgesetzt, bis sich kein Sauerstoffg mehr aus der schmelzenden Mischung entwickelt, was m leicht daran erkennt, wenn keine Flamme am Ausgusse d Tiegels vom verbrennenden Kohlenwasserstoffgas der Holzko len mehr sichtbar ist. — Der Tiegel muss alsdann langsa abkühlen, und wird, wenn diess geschehen, bei Seite gestel

Wenn alle sieben Porcellanschmelztiegel mit ihrem Inhal nach einander auf diese Weise abgeschmolzen und erkaltet sin so wird jeder Porcellantiegel einzeln in einen Porcellannapf n drei Quart kochenden destillirten Wassers gelegt, und, nac dem der schwarze Inhalt des Tiegels aufgeweicht, mit eine eisernen Spatel möglichst rein herausgekratzt, der Schmelzti gel mit heissem destillirtem Wasser so lange nachgespült, b sich nichts Schwarzes mehr von seinen inneren Wänden ablö und dann fortgeworfen. Auf gleiche Weise wird mit all sieben Porcellanschmelztiegeln verfahren.

Die in den Porcellannäpfen enthaltene Flüssigkeit mit de schwarzen Bodensatz wird in zwei grosse Cylindergläser g füllt, wovon jedes Raum zu 14 Quart destillirten Wassers en halten muss. Man sieht danach, dass in jedes Glas eine gle che Menge von dem in den Näpfen befindlichen Bodensa kommt, spült diese mit destillirtem Wasser nach und giesst zu dem Uebrigen. Der Inhalt der Cylindergläser wird mit e ner Glasstange umgerührt, worauf sie mehrere Tage ruh stehen bleiben, bis sich ihr Inhalt so ziemlich geklärt hat. M der Fahne einer Schreibfeder wischt man zuweilen den schwa zen Staub, der sich unter der Flüssigkeit an die innere Fläc der Cylindergläser anzuhängen pflegt, behutsam ab.

Hat sich der Inhalt der Cylindergläser nach mehreren T gen so ziemlich geklärt, so wird die stark nach Osmium ri chende Flüssigkeit ab- und in grosse Cylindergläser gegoss diese werden mit Papier verbunden, mit A bezeichnet und Seite gestellt.

Der schwarze Bodensatz aus beiden grossen Cylindergläsern wird in ein solches zusammengegossen, das Glas mit lauwarmem destillirtem Wasser vollgefüllt, der Inhalt mit einer Glasstange umgerührt und bei Seite gestellt. Er wird längere Zeit als früher stehen müssen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat. Wenn diess der Fall ist, wird die ziemlich klare Flüssigkeit in ein anderes Glas abgegossen und mit der Bezeichnung B aufbewahrt, der Bodensatz aber in einem Porcellannapf getrocknet. Das gewonnene trockne feingeriebene Pulver wird wiederum mit dem gleichen Gewicht chemisch reinen pulverisirten Salpeters gemengt, in mehrere Porcellanschmelztiegel vertheilt und wie das erste Mal geschmolzen. Aus den erkalteten Schmelztiegeln wird mit reinem, kochendem, destillirtem Wasser und mit Beihülfe der zurückgestellten Flüssigkeit B der Inhalt derselben aufgeweicht, losgekratzt, die Schmelztiegel fortgeworfen, die Flüssigkeit mit dem Bodensatz in die zwei grossen Cylindergläser gefüllt, destillirtes Wasser nachgegossen, der Inhalt der Gläser tüchtig umgerührt und ihm dann Zeit zum Klären gelassen.

Die klare Flüssigkeit wird ab- und zu der A bezeichneten gegossen, der Bodensatz aber noch ein Mal mit erwärmtem destillirtem Wasser übergossen und umgerührt. Nach dem Klären der Flüssigkeit wird diese abgegossen und aufbewahrt, um beim nächsten Auflösen der geschmolzenen Rückstände wieder, wie früher, verwendet zu werden. Die Rückstände im Glase werden in einem Porcellantiegel getrocknet und zum dritten Male mit dem gleichen Gewicht reinen pulverisirten Salpeters gemengt, und im Porcellanschmelztiegel, wie früher, geschmolzen.

Nach dem Erkalten der Schmelztiegel wird der Inhalt wieder, wie früher, aufgeweicht und ausgesüsst. Das erste Aussüsswasser, wird, wie früher, zu A gegossen, die folgenden Aussüsswasser aber aufbewahrt, um jederzeit beim Aufweichen der mit Salpeter geschmolzenen Rückstände benutzt zu werden.

Der ausgesüsste schwarze Rückstand wird ganz schwach in einem geräumigen Porcellannapf getrocknet und mit einer porcellanenen Mörserkeule feingerieben. Er wird hierauf mit einer hinreichenden Menge Salpetersalzsäure, aus zwei Theilen reiner starker Salzsäure und einem Theile reiner starker Sal-

petersäure in demselben Porcellannapf übergossen und dies vorsichtig erhitzt.

Die Flüssigkeit muss fast bis zur Hälfte eindunsten, da aber nicht zu stark kochen, indem das Ganze sonst durch se nen Kieselgehalt zu einem gallertartigen Stücke coagulirt, w durch die fernere Bearbeitung sehr erschwert wird. Oftmalig Umrühren der Flüssigkeit und des Bodensatzes mit einem Po cellanlöffel verhindert, dass sich dieselbe fest an den Boden d Porcellannapfs ansetzt. — Sobald kein merkliches Auflösen me Statt findet, wird der Porcellannapf vom Feuer genommen u zum Abkühlen bei Seite gesetzt. Die erhaltene dunkelrot braune Flüssigkeit, nebst dem schwarzen Bodensatz, wird einem grossen Cylinderglase mit wenigstens zwölf Quart la warmen destillirten Wassers verdünnt, tüchtig mit einer Gla stange umgerührt und ihr dann Zeit zum Klären gelassen.

Nach Verlauf von 24 Stunden wird die dunkelbraun g färbte Auflösung vom Bodensatz ab- und in andere Glasgefäs gegossen, und diese C bezeichnet. Der Bodensatz wird n wiederholt so lange mit lauwarmem destillirtem Wasser ausge süsst, bis dieses nur schwach gelbbraun gefärbt ist. Die Au süsswasser werden dann zu C gegossen, der schwarze Rück stand aber in einem Porcellannapf getrocknet und feingerieben Der getrocknete feingeriebene Rückstand wird mit de gleichen Gewicht reinen gepülverten Salpeters gemengt, un wie schon öfter angegeben, in Porcellanschmelztiegeln de Schmelzfeuer ausgesetzt. Der Inhalt der Schmelztiegel pfle aber nun nicht mehr in Fluss zu kommen, doch muss da Glühen so lange fortgesetzt werden, bis sich kein Sauerstoffg mehr entwickelt. — Der erkaltete Inhalt der Schmelztiegel m erwärmtem destillirtem Wasser aufgeweicht und mit solchem aus gesüsst. Die Aussüsswasser werden nicht mehr zu A gegos sen, sondern besonders aufbewahrt und D bezeichnet.

Die Rückstände nach dem Aussüssen werden getrockne abermals mit dem gleichen Gewicht reinen gepülverten Salpe ters gemengt und wiederum in Porcellanschmelztiegeln geschmo zen, — der Inhalt der Tiegel nach dem Erkalten mit destilli tem Wasser ausgesüsst, die Aussüsswasser zu D gegossen u aufbewahrt, der Rückstand aber, nachdem er im Porcellanna getrocknet, zum dritten Male mit dem gleichen Gewicht rein

Salpeters geschmolzen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Schmelztiegel, in destillirtem Wasser aufgelöst, ausgesüsst, die Aussüsswasser zu D, der schwarze Rückstand aber in einen geräumigen Porcellannapf gegossen, mässig getrocknet und, wie oben angegeben, mit Salpetersalzsäure behandelt.

Die saure Auflösung wird, wie früher angegeben, nachdem sie sich geklärt, ab- und zu C gegossen. Dasselbe geschieht mit den Aussüsswassern. Der Rückstand wird getrocknet, und nun so lange damit das dreimalige Schmelzen mit dem gleichen Gewicht gepülverten Salpeters, jedesmalige Auslaugen und dann Behandeln mit Salpetersäure fortgesetzt, bis der Rückstand zu unbedeutend ist, um ferner mit Salpeter geschmolzen zu werden. Er wird dann getrocknet und aufbewahrt, um bei neuer Bearbeitung von 3 Pfund Rückständen en der Platinarbeit mit hinzugenommen und verarbeitet zu werden.

Nach der Behandlung mit Salpetersalzsäure bemerkt man im Aussüssen der Rückstände zuweilen zwischen denselben illertartige, durchscheinende Klümpchen. In diesem Falle wern die Rückstände nicht getrocknet, sondern nur durch Abessen vom überflüssigen Wasser befreit, in einem eisernen efässe mit Liquor kali caustici tüchtig aufgekocht und nach m Erkalten mit vielem heissen destillirten Wasser ausgesüsst, ann getrocknet und wieder mit Salpeter geschmolzen.

Die Producte der Arbeit sind nun die Flüssigkeiten A, und D.

Fernere Bearbeitung der Flüssigkeit A.

Durch längeres Stehen pflegt sich die Flüssigkeit A vollständig zu klären. Sie wird vom Bodensatz abgegossen, der tztere ausgesüsst, getrocknet und den Rückständen beim chmelzen mit Salpeter wiederum zugesetzt.

Die klare Flüssigkeit und die Aussüsswasser werden durch ndunsten in einer Porcellanabdampfschale etwas concentrirt. ach dem Erkalten der Flüssigkeit wird dieselbe mit reiner alpetersäure so lange versetzt, bis sie ein wenig sauer ist. lan hüte sich vor dem Uebersetzen mit Säure, weil sich ein heil des entstandenen Niederschlags sonst wieder auflöst. Der

entstandene voluminöse Niederschlag wird durch Klären u Filtriren abgesondert, mit destillirtem Wasser ausgesüsst, filtri gelinde getrocknet, mit E bezeichnet und einstweilen aufbewal

Die klare goldgelbe Flüssigkeit und die Aussüsswas werden in eine grosse gläserne Retorte gefüllt, eine geräumi Vorlage angefügt, und in diese der achte Theil so viel Kal milch, aus gebranntem weissem Marmor und destillirtem Wa ser, gegossen, als der Inhalt der Retorte beträgt. Aus d Retorte wird die Hälfte ihres Inhalts in die Vorlage überg trieben, wobei die Flüssigkeit in der Retorte sieden muss.

Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Retorte in grosses Cylinderglas gegossen; er pflegt trübe zu sein, kl sich aber nach einigen Tagen. Die klare Flüssigkeit wird a gegossen, der Rückstand filtrirt, ausgesüsst, getrocknet u zu E geschüttet.

Die klaren, gelben, chromsaures Kali haltenden Flüssi keiten werden mit salpetersaurer Quecksilberauflösung zu chro saurem Quecksilber niedergeschlagen, dieses ausgesüsst, filtri getrocknet und ausgeglüht, und dadurch der Chromgehalt d bearbeiteten Erze gewonnen.

Fällt das chromsaure Quecksilber beim Niederschlagen nic schön roth, sondern dunkel rothbraun nieder, so ist die Flü sigkeit nicht frei von Osmium gewesen, und dieselbe vor d Destilliren nicht gehörig neutralisirt worden, oder die Destillati ist nicht bei gehörigem Sieden der Flüssigkeit in der Reto oder nicht hinreichend bewerkstelligt worden.

Der Inhalt der Vorlage, der stark nach Osmium riec wird in ein Cylinderglas gegossen, so lange mit reiner Sal säure versetzt, bis diese deutlich vorsticht, worauf sich Flüssigkeit klären muss. Das Klare wird abgegossen, der g ringe Bodensatz filtrirt, ausgesüsst und fortgeworfen.

In die mit den Aussüsswassern zusammengegossene, kla wasserhelle Flüssigkeit wird so lange eine reine glatte Zi stange gehangen, bis die Flüssigkeit, die zuerst eine bra Farbe anzunehmen pflegt, völlig wieder wasserhell gewor ist, und sich nichts Schwarzes mehr niederschlägt. Die vö klare Flüssigkeit wird dann abgegossen und fortgeschüttet, schwarze Bodensatz aber mit destillirtem Wasser ausgesü filtrirt, getrocknet und als Osmium aufbewahrt.

Die getrockneten, feingeriebenen Niederschläge E werden in einem Porcellannapf mit reiner Salzsäure übergossen und im Sandbade digerirt. Sie lösen sich grösstentheils auf. Der Inhalt des Napfes wird dann nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser verdünnt und durch Löschpapier filtrirt. Die durchgelaufene grüne, klare Flüssigkeit wird F bezeichnet und zurückgestellt. Der im Filter verbleibende Rückstand wird ausgesüsst, mit Liquor kali caustici gemengt und in einem eisernen Gefässe bis zum Trockenwerden eingedunstet. Hierauf wird der Rückstand ausgesüsst, filtrirt und getrocknet, und beim Auflösen der mit Salpetersäure geschmolzenen ausgesüssten Rückstände in Salpetersäure diesen mit zugesetzt.

Die Flüssigkeit F wird so lange mit Liquor kali caustici versetzt, bis der entstandene Niederschlag grösstentheils aufgelöst ist, und die Flüssigkeit die frühere klare, grüne Farbe wieder angenommen hat. Hierauf wird die filtrirte Flüssigkeit in einem Porcellannapf bis zum Sieden erhitzt und eine Zeit lang in dieser Hitze erhalten. Es sondert sich während des Siedens grünes Chromoxyd ab, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch Filtriren abgesondert, ausgesüsst und getrocknet wird. Dieses Chromoxyd ist in der Regel nicht rein. Es muss durch Schmelzen mit Salpeter in chromsaures Kali verwandelt, dieses mit salpetersaurem Quecksilber zu chromsaurem Quecksilber niedergeschlagen, ausgesüsst, filtrirt, getrocknet und ausgeglüht werden, wodurch man es als reines Chromoxyd erhält.

Fernere Bearbeitung der Flüssigkeit C.

Die durch die Behandlung der mit Salpeter geschmolzenen ausgesüssten Rückstände, mit Salpetersalzsäure erhaltenen rothbraunen Auflösungen, mit den gewonnenen Aussüsswassern, werden durch Zusammengiessen möglichst gleichartig gemacht, und dann in mehrere grosse Cylindergläser vertheilt. In jedes, wenigstens zwölf Quart Auflösung enthaltende Cylinderglas wird zu der braunen Auflösung vier Loth concentrirte Schwefelsäure gegossen, und in jedes Cylinderglas zwei starke glatte Zinkstangen gehangen. Die Zinkstangen werden alle 24 Stunden in der Flüssigkeit abgespült, und der daran haftende Niederschlag durch Aneinanderreiben und Abspülen von beiden Zink-

stangen abgespült. — Es bildet sich sehr bald ein schwar Niederschlag auf dem Boden des Cylinderglases. Wenn n Verlauf von zwei, auch drei Wochen sich kein schwar Niederschlag mehr an den Zinkstangen absetzt, wenn die Fl sigkeit klar und kaum schwach gelblich gefärbt ist, wird abgegossen, bei Seite gestellt und G bezeichnet.

Der schwarze Niederschlag wird filtrirt und getrock mehrmals mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt, alsdann a gesüsst, filtrirt und getrocknet, und als Iridium aufbewa Er muss rein dunkelschwarz aussehen.

Die oben bemerkte Flüssigkeit G wird in einem Porcell napf bis zum Trockensein eingedunstet, und der Napf mit nem Inhalt einem schwachen, aber anhaltenden Rothglühfe ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Na mit destillirtem Wasser losgeweicht, mit heissem destillir Wasser ausgesüsst, einige Male mit schwacher Salzsäure gerirt, wiederum ausgesüsst, filtrirt und getrocknet. Das wonnene grauschwarze Pulver wird beim Schmelzen der Rü stände mit Salpeter diesen wiederum zugesetzt.

Bearbeitung der Flüssigkeit D.

Die alkalische Flüssigkeit D hat in der Regel eine brä liche Farbe. Sie lässt beim Sättigen mit reiner Salpetersä eine Verbindung von schwarzem Iridium- und Osmiumo fallen, welche abgesondert, filtrirt, ausgesüsst, getrocknet den Rückständen beim Schmelzen mit Salpeter wiederum zu setzt wird.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Iridium-Osmiumo niedergefallen, wird ganz wie die Flüssigkeit A behandelt, muss der Inhalt der Retorte fast bis zur Trockne im Sandb abdestillirt werden. Aus der in der Vorlage enthaltenen Ka milch wird noch eine bedeutende Menge Osmium durch oben angewandte Verfahren erhalten.

Die Rückstände von der Ausscheidung des Platins in tersburg enthalten nur einen sehr geringen Theil Iridium, hö stens 3½ Loth auf das Pfund. Der grösste Theil des Geh tes besteht in Osmium, das bei dem angegebenen Verfah grösstentheils verloren geht. — Wünscht man dieses ebenf

zu gewinnen, so muss das Schmelzen der Rückstände mit Salpeter, statt in einem Porcellanschmelztiegel, in einer Retorte von Porcellan geschehen, deren Hals in einen Ballon mit Kalkmilch geleitet ist, aus welcher das Osmium auf die mehrerwähnte Weise abgeschieden wird. Die vielen Destillationen in Porcellanretorten machen aber die Arbeit im Grossen sehr beschwerlich und kostbar.

Das auf dem angegebenen Wege gewonnene schwarze ...iümoxyd hat eine ungemeine Intensität der Farbe.

Völlig reines Platin, durch Zink niedergeschlagen, giebt ... dann auf Porcellan, mit Schmelzglas versetzt, ein völlig ...gefärbtes Glas, wenn das Platin auch nicht ein Minimum von ...üm hält, was übrigens nicht so leicht zu bewerkstelligen ... als man glauben möchte. — Reines Osmium, durch Zink ...ergeschlagen, giebt ebenfalls auf Porcellan, mit Schmelz...s versetzt, ein ungefärbtes Glas. Hält das Platin oder das ...ium aber nur ein Minimum Iridium, so sind die Schmelz...er davon auf Porcellan grau gefärbt.

III.

Ueber einige Verbindungen des Wolframs und Molybdäns mit Chlor und Sauerstoff.

Die Entdeckung dieser Verbindungen verdankt man H. ...ose *). Man bestimmte bisher die Zusammensetzung der ...htigen Chlorverbindungen fast allgemein dadurch, dass man ...e mit Wasser zersetzte, wodurch sie sich in Salzsäure und ...e Sauerstoffverbindung des Radicals verwandelten, aus deren ...kannter Zusammensetzung man auf die des Chlorids schloss. ...it der Entdeckung des chromsauren Chromchlorids **), das ...h bei der Zersetzung mit Wasser wie ein der Chromsäure ...sprechendes Chromchlorid verhält, kann diese Methode nicht ...r angewandt werden. Es wird jetzt nothwendig, die flüch...en Chlorverbindungen, bei deren Erzeugung ein sauerstoff-

*) Pogg. Annalen Bd. XL. S. 395.
**) Pogg. Annalen Bd. XXVII. S. 570.

haltiger Körper angewandt wird, quantitativ zu untersuchen um nicht einen Irrthum zu begehen. Der Verf. hat einige bekannte Verbindungen der Art quantitativ untersucht und sie wirklich anders zusammengesetzt gefunden, als man bisher annahm.

Wolframchlorid.

Wöhler erhielt dieses Chlorid, indem er Wolframoxyd i. Chlor erhitzte, wobei Wolframsäure und flüchtiges Wolframchlorid entstand, von dem man bisher glaubte, dass es der Wolframsäure entspreche. Diese Zusammensetzung glaubte auch Malaguti bestätigt zu haben.

Der Verf. bereitete das Wolframoxyd, aus welchem er das Chlorid darstellte, aus Wolframsäure durch Reduction mit Wasserstoffgas bei gelinder Hitze. Leitet man darüber trocknes Chlorgas, so erhält man das Chlorid mit etwas rothem, dem Oxyd entsprechendem Chlorür. Durch gelindes Erhitzen läss sich das flüchtigere Chlorür vom Chlorid abtreiben. Erhitz man aber plötzlich, so bildet sich von neuem Chlorür und ei nicht flüchtiger Rückstand, welcher Wolframsäure ist. Au dieser Zersetzung schon ergiebt sich, dass die Verbindung Sauerstoff enthalten muss, so wie, dass man das Chlorid ni ganz frei von etwas Wolframsäure erhalten kann, wenn ma das Chlorür davon zu trennen sucht.

0,2375 Grm. des Chlorids in wässrigem Ammoniak gelöst, wobei etwas Wolframsäure ungelöst blieb, die Auflösung bis zu Trockne verdampft und geglüht, gaben 0,1985 Wolframsäure entsprechend 66,67 p. C. metall. Wolframs, also mehr, als ir gend eine Chlorverbindung, die nur aus Chlor und Wolfra bestände, enthalten könnte.

Da indessen das Chlorid offenbar Sauerstoff enthält, auc etwas Wolframsäure enthalten musste, so entspricht die Meng des erhaltenen Wolframs einer Zusammensetzung aus 2 A. Wolframsäure und 1 At. der Wolframsäure entsprechende Wolframchlorid, $2\,\ddot{W} + W\,Cl^3$, welche in 100 Th. besteh würde aus:

Wolfram	64,80
Chlor	24,25
Sauerstoff	10,95
	100,00.

Die Verbindung ist also wolframsaures Wolframchlorid, analog dem chromsauren Chromchlorid 2 C̈r + Cr Cl³.

Durch plötzliche Erhitzung zersetzt sich das wolframsaure Wolframchlorid in Wolframsäure; rothes Wolframchlorür und Chlorgas. Die durch diese Zersetzung entstandene Wolframsäure ist fast unlöslich in Ammoniak.

Wolframoxyd durch Erhitzung einer Mengung von wolframsaurem Natron mit Salmiak bereitet, gab mit Chlor behandelt mehr Chlorür, wahrscheinlich weil es metallischen Wolfram enthält. Da nun das wolframsaure Wolframchlorür öfters erhitzt werden musste, so enthielt es mehr eingemengte Wolframsäure.

Molybdänsuperchlorid.

Dieses Chlorid, welches von Berzelius zuerst durch Behandlung von Molybdänoxyd mit Chlorgas dargestellt worden, zerfällt mit Wasser in Molybdänsäure und Chlorwasserstoffsäure, weshalb es für ein der Molybdänsäure entsprechendes Chlorid gehalten worden ist.

Der Verf. bereitete die Verbindung aus braunem Molybdänoxyd, welches durch Reduction von Molybdänsäure erhalten war; es konnte auf diese Weise, wenn die Säure nicht vollkommen in Oxyd verwandelt wurde, leichter frei von Metall erhalten werden als durch Erhitzen von molybdänsaurem Natron mit Salmiak. Wirklich gab das auf letztere Weise bereitete Oxyd mit Chlor ausser Molybdänsuperchlorid etwas rothes Chlorid, das dem Oxyde entspricht. Das Superchlorid löst sich nicht klar, sondern, durch sich ausscheidende Molybdänsäure, milchigt in Wasser auf. Durch Zusatz von Ammoniak wird die Flüssigkeit vollkommen klar.

1,010 Gr. Superchlorid wurden in Ammoniak aufgelöst, die Auflösung durch Salpetersäure sauer gemacht und mit salpetersaurer Silberlösung versetzt. Der Niederschlag wurde erwärmt um das mitgefällte molybdänsaure Silberoxyd aufzulösen und anhaltend mit warmer Salpetersäure behandelt, dennoch schien das erhaltene Chlorsilber nicht vollkommen rein zu sein, denn es schwärzte sich nicht am Lichte. Geschmolzen wog es 1,401 Gr. entsprechend 34,22 p. C. Chlor. Bei Untersuchung des erhaltenen Chlorsilbers fand es sich molybdänhaltig.

Ceroxydul	44,585
Schwefelsäure	33,117
Wasser	22,298.

Dieses Salz ist es also, welches beim Erhitzen der Auflös sich unter Verlust von $1\frac{1}{2}$ Atomen Wasser, die es beim Er ten wieder aufnimmt, in das obige verwandelt.

stalle, die sich beim Erkalten wieder auflösen, beim Erhitzen aber immer wieder zum Vorschein kommen.

Trennt man die siedende Flüssigkeit durch Abgiessen und löst die Krystalle in etwas Wasser auf, so erscheinen sie beim Erhitzen der Lösung wieder und können auf diese Weise gereinigt werden. Dampft man die Auflösungen zur Trockne ein und verjagt die freie Säure durch vorsichtiges Erhitzen, so erhält man nach dem Auflösen der Masse in kaltem Wasser und Kochen der Auflösung ganz dieselben Krystalle.

Die chemische Untersuchung bestätigt die Vermuthung, dass die Abscheidung dieses Salzes bei höherer Temperatur und Wiederauflösung beim Erkalten dadurch erfolgt, dass einem andern in der Kälte leicht löslichen Salze durch die höhere Temperatur ein Theil seines Wassergehaltes entzogen wird, der aber sogleich wieder in Verbindung tritt, wenn die Temperatur bis zu einem gewissen Puncte sinkt.

1,20 Grm. der erhaltenen Krystalle verloren beim Erhitzen 0,151 Grm. Wasser, wobei sie zu einem weissen Pulver zerfielen.

Die zurückgebliebenen 1,049 Grm. gaben mit Baryumchlorid 1,290 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,4433 Grm. Schwefelsäure. Es blieben also für Ceroxydul 0,6057 Grm. und das Salz enthält in 100 Th.

Ceroxydul	50,475
Schwefelsäure	36,941
Wasser	12,584.

Das Salz ist also: $Ce\,O + S\,O_3 + 1\frac{1}{2}$ Aq., wonach es in 100 Th. enthalten sollte:

Ceroxydul	50,180
Schwefelsäure	37,272
Wasser	12,548.

Wenn man dieses Salz in kaltem Wasser löst und die Auflösung bei gelinder Wärme eindampft, so bekommt man eine blassröthliche Krystallmasse von gleicher Zusammensetzung wie die Krystalle, welche beim Uebergiessen der Auflösung mit Alkohol erhalten werden. Der Wassergehalt dieser Krystalle ergab sich zu 22,7 — 22,3 p. C., so dass es ohne Zweifel $Ce\,O + S\,O_3 + 3$ Aq. ist, in 100 Th. bestehend aus:

Ceroxydul	44,585
Schwefelsäure	33,117
Wasser	22,298.

Dieses Salz ist es also, welches beim Erhitzen der Auflös sich unter Verlust von $1\frac{1}{2}$ Atomen Wasser, die es beim Er ten wieder aufnimmt, in das obige verwandelt.

Organische Chemie.

I.

Ueber die Bildung des Bittermandelöls.

Dass das Oel, welches man durch Destillation der bittern Mandeln mit Wasser erhält, in den Mandeln nicht schon gebildet enthalten sei, ist durch frühere Versuche hinreichend bewiesen, die wichtige Frage aber, aus welchen Bestandtheilen der Mandeln und unter welchen Umständen sich dasselbe erzeuge, ist so eben durch eine höchst interessante Arbeit von F. Wöhler und J. Liebig *) gelöst worden, von welcher das Nachstehende ein gedrängter Auszug ist.

Zum Beweise dass die Mandeln das blausäurehaltige ätherische Oel nicht schon gebildet enthalten können, dient, dass das durch Auspressen der Mandeln erhaltene Oel frei davon ist, und dass Aether aus der Bittermandelkleie nur fettes Oel auflöst, während doch das flüchtige Bittermandelöl sowohl in fetten Oelen als Aether löslich ist. Wird die Bittermandelkleie nach der Behandlung mit Aether und Wasser destillirt, so giebt sie noch die nämliche Quantität ätherisches Oel als vorher. Benetzt man die Bittermandelkleie, nachdem alles fette Oel durch Aether entfernt ist, mit Wasser, trocknet sie an der Luft und behandelt sie zum zweiten Male mit Aether, so liefert dieser beim Abdampfen flüchtiges Bittermandelöl. Ganz andere Erscheinungen bemerkt man aber, wenn die Bittermandelkleie, gleichgültig, ob vor oder nach der Berührung, mit Aether und starkem kochendem Weingeist ausgezogen wird. In diesem

*) Annalen der Pharmacie. Bd. XXII, S. 1.

Falle verschwinden in dem Rückstande alle Anzeichen auf Bittermandelöl und Blausäure, mit Wasser benetzt bleibt er geruchlos und damit destillirt giebt er kein ätherisches Oel. Aus der heissen weingeistigen Flüssigkeit setzen sich aber weisse Krystalle ab, welche aus der Substanz bestehen, die von Robiquet und Boutron-Charlard *Amypdalin* genannt worden ist. Dieses Amypdalin ist leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, unlöslich in Aether, und von bitterm Geschmacke, mit starker Salpetersäure giebt es, wie das Bittermandelöl, Benzoesäure. Mit Alkali entwickelt es Ammoniak, enthält also Stickstoff. Robiquet und Boutron-Charlard vermutheten zwar, dass diese Substanz an der Bildung des Bittermandelöls Theil habe, es gelang ihnen aber nicht, dasselbe mittelst des Amypdalins hervorzubringen.

Als den Ausgangspunct ihrer Untersuchungen bemerken die Verf., dass das Amypdalin in Berührung mit Wasser und dem vegetabilischen Eiweiss der süssen und bittern Mandeln bei 20—40° digerirt, augenblicklich sich zerlegt; unter die Producte dieser Zersetzung gehören Blausäure und Bittermandelöl. Dieses vegetabilische im kalten Wasser lösliche Eiweiss der Mandeln wird mit dem Namen *Emulsin* bezeichnet. Zum Beweise, dass das Amypdalin in den bittern Mandeln präexistirt, dient folgende Thatsache. Wenn eine frischbereitete concentrirte Emulsion von bittern Mandeln in der Kälte mit einer grossen Menge absoluten Alkohols vermischt, der entstehende Brei durch Pressen zwischen Leinwand und Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, die Letztere zum Sieden erhitzt, zum zweiten Male filtrirt und an der Luft der Verdunstung überlassen wird, so erhält man daraus Krystalle von reinem Amypdalin.

Darstellung und Verhalten des Amypdalins.

Die grösste Ausbeute erhält man durch folgendes Verfahren. Die ausgepresste Kleie von bittern Mandeln wird zwei Mal mit Alkohol von 94—95 p. C. kochend behandelt, die Flüssigkeit abgeseihet und ausgepresst. Die trübe Flüssigkeit, aus der sich gewöhnlich noch etwas Oel absondert, wird nochmals erhitzt, dann sucht man sie durch Filtriren klar zu erhalten. Wenn sie dann einige Tage ruhig steht, setzt sich

ein Theil des Amypdalins daraus ab. Die Mutterlauge wird bis auf $1/_6$ abdestillirt, der Rückstand nach dem Erkalten mit seinem halben Volumen Aether vermischt. Hierdurch wird alles Amypdalin niedergeschlagen. Man sammelt dasselbe, presst es zur Entfernung des anhängenden Oeles wiederholt zwischen Fliesspapier aus und wäscht es dann noch mit Aether, bis dieser beim Verdampfen auf Wasser keine Oelhaut mehr hinterlässt. Zuletzt wird es nochmals in starkem siedendem Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten rein anschiesst. Reines Amypdalin giebt eine durchsichtige wässrige Lösung, ist sie opalisirend, so verräth diess einen Oelgehalt. Die Mandeln geben aber $2^1/_2$ p. C. Amypdalin. Eine bei 40° gesättigte wässrige Lösung des Amypdalin giebt beim Erkalten durchsichtige prismatische Krystalle zu Gruppen zusammengehäuft, die etwas weniger hart als Zucker sind, an der Luft trübe werden und bei höherer Temperatur Wasser verlieren. Durch anhaltendes Erhitzen bei 120° können sie völlig entwässert werden. 100 Th. des krystallisirten Amypdalin bestehen aus:

89,43 Amypdalin
10,57 Wasser.

Mit Quecksilberoxyd oder Manganhyperoxyd erwärmt, verändert sich die wässrige Lösung des Amypdalins nicht, setzt man aber der letztern Mischung etwas Schwefelsäure zu, so geht bei gelinder Hitze eine heftige Zersetzung vor sich, es destillirt flüchtiges Bittermandelöl ($3/_4$ vom Amypdalin) über, es entwickelt sich Kohlensäure und es setzt sich Benzoësäure ab. Die über dem Bittermandelöle stehende Flüssigkeit enthält Ameisensäure. Der Rückstand in der Retorte entwickelt mit Kalk Ammoniak. Bittermandelöl für sich mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, liefert kaum Spuren von Kohlensäure und Ameisensäure, es muss also neben dem flüchtigen Oele und der stickstoffhaltigen Substanz, welche das Ammoniak gegeben hat, noch ein anderer Körper im Amypdalin enthalten sein, welcher durch Oxydation zur Bildung dieser Producte Veranlassung giebt.

Wahrscheinlich enthält das Amypdalin schon gebildetes Bittermandelöl in einer Verbindung mit andern Körpern, durch deren Zerstörung mittelst Oxydation es frei und theilweise oder ganz in Benzoësäure verwandelt wird.

Wird das Amypdalin mit kaustischen Alkalien gekocht, so liefert es Ammoniak und mit dem Alkali bleibt eine stickstofffreie Säure zurück, die *Amypdalinsäure.* Mit wasserfreiem Aetzbaryt zusammengerieben, zersetzt sich das Amypdalin in der Wärme sehr leicht unter Entwickelung eines weissen Dampfes; Bildung von Ammoniak und kohlensaurem Baryt.

Zusammensetzung des Amypdalins und der Amypdalinsäure.

Die Analyse des Amypdalins ist wegen der Schwierigkeit, es von dem Oele und allem Krystallwasser zu befreien, etwas schwierig, auch die genaue Stickstoffbestimmung, weil der Gehalt von Stickstoff so gering ist, kaum möglich. Indessen gab die Analyse des amypdalinsauren Baryts ein Mittel, das Atomgewicht des Amypdalins festzusetzen und den Stickstoffgehalt zu controlliren. Der Versuch gab 3,3 bis 4,2 p. C. Stickstoff; der Körper kann aber nicht über 3,069 p. C. Stickstoff enthalten. Legt man diese Zahl zu Grunde, so geben die gefundenen Resultate folgende theoretische Zusammensetzung:

2	At. Stickstoff	177,036	=	3,069
40	- Kohlenstoff	3057,480	=	52,976
54	- Wasserstoff	336,949	=	5,835
22	- Sauerstoff	2200,000	=	38,135
1	At. Amypdalin	5771,465	=	100,000.

Nach dieser Zusammensetzung und dem Wassergehalt des krystallisirten Amypdalins ist:

1	At. Amypdalin	5771,465	=	89,509
6	- Wasser	674,880	=	10,491
1	At. krystallisirtes A.	6446,345	=	100,000.

Wird das krystallisirte Amypdalin 18 Stunden über Schwefelsäure gekocht, so verliert es 3,521 p. C. oder 2 At. Wasser und wird undurchsichtig. Auch das aus Weingeist von 80 p. C. krystallisirte Amypdalin enthält nur 4 Atome Wasser.

Zur Darstellung der Amypdalinsäure bediente sich der Verf. des Barytwassers. In der Kälte löst sich das Amypdalin ohne Zersetzung in Barytwasser auf. Beim Erhitzen entwickelt sich Ammoniak ohne ein anderes Product. Nach $1/4$ Stunde ist die Zersetzung erfolgt. Aus der noch heissen Flüssigkeit scheidet

man durch einen Strom von Kohlensäure den überschüssigen Baryt ab und hat dann eine neutrale Lösung von amypdalinsaurem Baryt. Beim Abdampfen verwandelt sich dieser in eine gummiähnliche Masse, welche bei 140° Wasser verliert und sich bis 190° erhitzen lässt, wobei sie weiss und porcellanartig wird. Bei 190° getrocknet, gaben

1,089 amypdalinsaures Baryt	0,234 schwefelsauren Baryt	
1,002 - - -	0,182 kohlensauren	-
1,011 - - -	0,185 -	-

Im Mittel ist das Atomgewicht 6772,16.

Das Barytsalz wurde mit Kupferoxyd verbrannt und die beim Baryt zurückgebliebene Kohlensäure mit berechnet. Das Resultat war unter Zugrundlegung des gefundenen Atomgewichtes:

		in 100 Th.	gefunden
40 At. Kohlenstoff	3057,480	45,519	45,335
52 - Wasserstoff	324,469	4,814	5,029
24 - Sauerstoff	2400,000	35,466	36,458
1 - Baryt	956,880	14,199	14,178
1 At. amypdalinsaur. Baryt	6738,829	100,000	100,000.

Für die Säure selbst ergaben sich aus dieser Analyse folgende Verhältnisse:

		in 100 Thl.
40 At. Kohlenstoff	3057,480	52,879
52 - Wasserstoff	324,469	5,613
24 - Sauerstoff	2400,000	41,508
1 At. Amypdalinsäure	5781,549	100,000.

Die Verf. suchten aus der Quantität von amypdalinsaurem Baryt, welche man aus einer bekannten Menge Amypdalin erhält, das Atomgewicht des Amypdalins zu bestimmen, da dieses selbst keine andere Verbindung als die mit Wasser eingeht. 1,357 Amypdalin gaben 1,592 amypdalinsauren Baryt. Wenn man nun hieraus berechnet, wieviel Amypdalin erforderlich ist, um 6738,829 = 1 At. amypdalinsauren Baryt zu bilden, so erhält man 5477,09, und diese Zahl muss 1 At. ausdrücken; das berechnete Atomgewicht ist nun 5771,465 und beide Zahlen sind wieder nahe genug, um jeden Zweifel zu verbannen. Die Amypdalinsäure erhält man leicht durch vorsichtiges Fällen des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure als eine schwachsaure Flüssigkeit, die im Wasserbade zu einer

gummiartigen Masse eintrocknet, die aus der Luft Feuchtigkei anzieht, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, in wässrigem aber in kleiner Menge wenig löslich ist.

Mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt giebt sie Ameisensäure, Kohlensäure und Bittermandelöl, das vielleicht auch in dieser Säure schon gebildet ist. Dieselbe Zersetzung erleiden die amypdalinsauren Salze. Diese sind sämmtlich bis au ein Bleisalz, das nicht rein erhalten werden konnte, löslich.

Die Zusammensetzung des Amypdalins und der Amypdalinsäure bestätigen sich gegenseitig. Die Amypdalinsäure enthäl 2 At. Sauerstoff mehr und 2 At. Wasserstoff weniger als da Amypdalin. Fügt man den Bestandtheilen des Amypdalins 2 At Wasser hinzu und nimmt 2 At. Ammoniak weg, so bleibt 1 At. Amypdalinsäure.

$$N_2 C_{40} H_{54} O_{22} + H_4 O_2 = N_2 C_{40} H_{58} O_{24} - N_2 H_6$$
$$= C_{40} H_{52} O_{24}.$$

Wirkung des Emulsins auf Amypdalin.

Wenn man eine Auflösung von Amypdalin mit einer Emulsion von süssen Mandeln zusammenbringt, so bemerkt man augenblicklich den Geruch der Blausäure, der beim Erwärmen noch zunimmt. Noch deutlicher lässt sich die Entstehung von Blausäure durch Zufügung von einem Eisensalze, Ammoniak und Salzsäure nachweisen. Beim Sieden wird die Mischung dick, kleisterähnlich und es destillirt mit dem Wasser Bittermandelöl über. Dasselbe geschieht bei einer Emulsion von bittern Mandeln, der man kein Amypdalin zugesetzt hat. Hieraus ergiebt sich, dass in dem Augenblicke, in welchem da Emulsin durch Zutritt von Wasser auflöslich wird, eine Zersetzung des Amypdalins erfolgt. Die Zersetzung erfolgt nich durch Zusammenbringen des Amypdalins mit dem Eiweiss d Erbsen, Bohnen und verschiedener Pflanzensäfte oder mit Laa sondern gehört dem Emulsin allein an.

Werden die Mandeln durch Behandlung mit Aether vo allem fetten Oel befreit, so geben sie einen Rückstand, der si fast ganz in Wasser auflöst und eine farblose schwach opalisirende Auflösung bildet, die sich beim Erhitzen trübt und b 100° gerinnt. Diese Emulsinauflösung erlitt, als Amypdalin i der Kälte darin aufgelöst wurde, anscheinend keine Veränd

ng, nur der starke Blausäuregeruch gab die Zersetzung zu kennen und es schied sich kein ätherisches Oel ab. Bei der stillation aber wurde eine reichliche Menge ätherisches Oel wonnen. Weder durch die Vermehrung des Amypdalins noch Emulsins konnte eine Abscheidung des Oels in der Kälte virkt werden. Die Zersetzung hat eine Grenze, welche der durch die Vermehrung des Emulsins noch des Amypdas überschritten wird. Vermehrt man aber die Menge des assers, so geht auch die Zersetzung weiter. Es scheint also Auflöslichkeit des Oels in der Flüssigkeit die Grenze der rsetzung des Amypdalins zu bedingen und wenn weniger asser vorhanden ist, als das sich abscheidende Oel zu seiner flösung bedarf, so bleibt Amypdalin unzersetzt.

Die Verf. fanden ferner, dass von zwei Mischungen von mypdalin mit Emulsinauflösung, die, welche sogleich destillirt urde, weniger Oel gab als eine andere, die man 5—6 Stunden ser Temperatur von 30 — 40° in einem verschlossenen Gesse ausgesetzt hatte. Eine Emulsion von süssen Mandeln, die is zur Coagulation des Emulsins erhitzt worden war und die urch Sieden veränderte Emulsinlösung bringen keine Zersezung des Amypdalins hervor. Bringt man ferner getrocknete nd pulverisirte bittere Mandeln in kochendes Wasser und destillirt, so erhält man kein ätherisches Oel. Es wird also die Zersetzung nur durch Emulsin im löslichen Zustande hervorgebracht. Kalter Alkohol dagegen hebt die Wirkung des Emulsins nicht auf. Entzieht man gepulverten bittern Mandeln durch Alkohol ihren Amypdalingehalt, destillirt die weingeistige Auflösung ab und bringt die rückständige Flüssigkeit mit den ausgezogenen Mandeln zusammen, so entsteht sogleich Blausäuregeruch und man erhält bei der Destillation ätherisches Oel. Behandelt man aber die Mandeln mit siedendem Alkohol, so hat der Rückstand die Eigenschaft verloren, das Amypdalin zu zersetzen.

Bittermandelöl und Blausäure sind nicht die einzigen Producte der Zersetzung des Amypdalins. Reines Emulsin in Wasser gelöst, wurde an einem warmen Orte allmählig mit Amypdalin versetzt, bis sich kein Blausäuregeruch mehr zeigte. Nachdem im Verlaufe von 8 Tagen etwa das Zehnfache des Emulsins an Amypdalin zugesetzt worden war, schien die Zer-

setzung aufzuhören. Nach dem Verdampfen der Flüssig blieb ein süsser zuckerhaltiger Syrup, aus welchem sich mählig Krystalle absetzten, welche Rohrzucker zu sein sc nen. Mit Hefe gab der Syrup eine heftige Gährung und alkoholhaltiges Product. Ausserdem schienen sich noch z Producte zu bilden, die nicht näher untersucht wurden. ganze Wirkung des Emulsins auf das Amypdalin scheint ü gens eine Aehnlichkeit mit der Wirkung der Hefe auf Zu zu haben, d. h. den sogen. Contactwirkungen (Wirkungen k lytischer Kraft nach Berzelius) anzugehören.

Die Blätter des Kirschlorbeers, welche ein dem Bitterm delöl ähnliches Oel liefern, scheinen nach den Versuchen Verf. ebenfalls Amypdalin zu enthalten, es muss aber un schieden bleiben, durch welche Materie die Zersetzung des ben bedingt wird. Die Bildung des Senföls verdiente u gleichem Gesichtspuncte, wie das der bittern Mandeln unters zu werden. Endlich halten es die Verf. für wahrscheinl dass es für Asparogin, Caffnin, Harnstoff Körper gebe, wel sich zu denselben ähnlich verhalten, wie das Emulsin zu Am dalin, weil bei veränderter Darstellungsweise dieser Körper oft unter den Händen verschwinden, ohne dass ihre Gegenw in einem andern Producte nachweisbar ist.

II.

Ueber eine neue aus Stickstoff, Schwefel und Sauerst bestehende Säure und ihre Verbindungen.

Von

J. Pelouze.

(Ann. d. chim. t. 60. p. 151.)

H. Davy hat die wichtige Beobachtung gemacht, d das Salpetergas (Stickstoffoxyd) von einem Gemenge von I oder Natron und einem schwefligsauren Alkali absorbirt w und dass daraus eine eigenthümliche Substanz entspringt, de Hauptkennzeichen darin besteht, bei Berührung mit Säu Stickstoffoxydul zu entwickeln *). Davy hielt die Gegenw

*) Revue britannique, 1802. — Berzelius, Traité, t. II. p.

des freien Kalis oder Natrons für nothwendig zur Absorption des Stickstoffoxyds durch die schwefligsauren Salze, und da er überdiess bemerkte, dass diese neuen Verbindungen durch Säuren nicht Stickstoffoxyd, sondern Stickstoffoxydul entweichen lassen, so betrachtete er sie als gebildet aus diesem letzteren Gase und Alkali, daher er ihnen dann auch den Namen *Nitro-oxyde* von Kali und Natron gab. Vergebens suchte er analoge Verbindungen mit Ammoniak, Baryt, Strontian und Kalk darzustellen. Um das Verschwinden des Stickstoffoxyds zu erklären, setzte Davy voraus, Kali und Natron, obwohl unfähig das bereits gebildete Gas zu absorbiren, seien doch fähig es im Entstehungsaugenblick aufzunehmen und sich mit ihm zu verbinden, durch das Spiel der Verwandtschaften, welche diess Salpetergas zersetzen und es in Stickstoffoxydul verwandeln.

Weiter dehnte der berühmte englische Chemiker seine Beobachtungen nicht aus. Die von ihm erhaltenen Salze waren nicht frei von den begleitenden fremdartigen Stoffen, und daher konnte er sie weder analysiren, noch ihre Haupteigenschaften untersuchen.

Wenn man in eine mit Stickstoffoxyd gefüllte Eprouvette, nachdem sie einige Minuten einer Kälte von — 15° bis 20° C. ausgesetzt worden, eine bis zu ihrem Frostpunct erkaltete wässrige Lösung von schwefligsaurem Ammoniak hineinbringt, so nimmt das Gas allmählig an Volum ab; und wenn man von Zeit zu Zeit die Eprouvette aus der Kältemischung zieht und schüttelt bis die gefrorne Masse flüssig geworden ist, man auch diese Operation mehrmals wiederholt, so wird das Stickstoffoxyd vollständig vom schwefligsauren Salze absorbirt, und es bildet sich dadurch ein neues, sehr merkwürdiges Salz, auf welches ich in einem Augenblick wieder zurückkommen werde.

Lässt man das Stickstoffoxyd, statt bei — 15° C., bei Nullpunct, oder besser in gewöhnlicher Temperatur auf das schwefligsaure Salz einwirken, so ist der Vorgang ein ganz anderer. Das Stickstoffoxyd wird zwar noch vollständig zerstört, allein nach ersetzt durch die Hälfte seines Volums an Stickstoffoxydul, und statt des neuen Salzes erhält man neutrales schwefelsaures Ammoniak.

Ich weiss nicht, dass die Chemie einen einzigen ähnlichen Fall darböte, d. h. ein Beispiel von so verschiedenen

Reactionen bei so nahe an einander und so weit in der The
mometerscale nach unten liegenden Temperaturen. Wahrschei
lich wird man in Zukunft noch mehrere Thatsachen der A
kennen lernen, und mittelst Kältemischungen dahin gelange
Verbindungen darzustellen, die, obwohl wenig stabil, doch
ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften sehr bestim
sind.

Wenn man, nachdem das Stickstoffoxyd vollständig vo
schwefligsauren Salz absorbirt ist, die Lösung in gewöhnlich
Temperatur stehen lässt, so zersetzt sich das neue Salz allmä
lig, lässt reines Stickstoffoxydul entweichen, und die Flüssig
keit enthält nichts als schwefelsaures Ammoniak. Das Vol
des neuen Gases findet sich genau halb so gross als das d
angewandten Stickstoffoxyds.

Wegen ihrer Instabilität erlaubte die neue Substanz kau
eine gründliche Untersuchung, denn bei Null verwandelt s
sich schon in Stickstoffoxydul und schwefelsaures Ammonia
in der gewöhnlichen Temperatur zersetzt sie sich rasch, u
bei + 40° C. mit Ungestüm und heftigem Aufbrausen. Ueber
diess ist es, besonders im Sommer, nicht leicht, mit Gasen
Kältemischungen zu experimentiren. Ich musste also eine an
dere Bereitungsweise ersinnen, und fand sie durch folgen
Betrachtung: „Das Salz kann das nicht sein, wofür es Dav
gehalten, d. h. keine Verbindung von Stickstoffoxydul und A
kali, denn, weil es möglich ist, sie mit einem neutralen schwe
ligsauren Salz zu erhalten, so müsste die schweflige Säure, we
che durch das Stickstoffoxyd von seiner Basis abgeschiede
und durch die Absorption der Hälfte des Sauerstoffs des let
teren Gases in Schwefelsäure verwandelt wurde, sie unfehlb
zersetzen und daraus eine Entwicklung von Stickstoffoxyd
entspringen; allein andererseits hat Davy diese Verbindunge
obwohl unrein, durch Gemenge von schwefligsauren Salzen u
freiem Alkali erhalten; es muss also dieses Alkali die Stabil
tät der fraglichen Salze erhöhen, und dadurch wird es wah
scheinlich, das man sie durch eine Abänderung des Davy
schen Verfahrens rein erhalten werde.“

Wirklich ist diess der Fall. Die Gegenwart eines frei
Alkalis verzögert die Zersetzung der besagten Verbindung
in einer merkwürdigen Weise, und liefert zugleich ein Mitt

ie mit Leichtigkeit zu bereiten. Nach einigen Proben, deren Anführung hier unnöthig sein würde, bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, welches mir am besten gelungen ist.

Man macht eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, mischt sie mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Volums an Ammoniakflüssigkeit, und lässt dann mehrere Stunden lang Stickstoffoxyd hineinstreichen. Der Versuch lässt sich bequem in einer Woolf'schen Flasche anstellen. Das Gas, welches in der ersten Flasche nicht von der Flüssigkeit absorbirt worden, wird es in der zweiten und dritten. Nach und nach setzt sich eine bedeutende Anzahl schöner Krystalle ab, von gleicher Art mit denen, welche in niederer Temperatur mit neutralem schwefligsaurem Ammoniak erhalten werden. Man wäscht sie mit zuvor erkalteter Ammoniakflüssigkeit ab, welche, ausser dass sie ihre Zersetzung verzögert, den Vorzug hat, sie weniger als Wasser zu lösen. Nachdem die Krystalle getrocknet sind, bringt man sie in eine wohl verschliessbare Flasche, wo sie sich dann nicht mehr verändern. Auf ähnliche Weise lassen sich die entsprechenden Salze von Kali und Natron bereiten.

Ehe ich zur Untersuchung dieser neuen Classe von Körpern übergehe, will ich einen Versuch anführen, der auf ihre Zusammensetzung das hellste Licht wirft.

Lässt man eine starke Lösung von ätzendem Kali in eine graduirte Röhre treten, die ein Gemeng von zwei Volumen Stickstoffoxyd und einem Volumen schwefliger Säure enthält, so findet sich nach einigen Stunden kein Gasrückstand. Steht das Stickstoffoxyd zur schwefligen Säure in einem grösseren Verhältniss als dem von 2 : 1, so bleibt über der Flüssigkeit ein nicht absorbirter Gasrückstand; und andererseits, wenn man weniger als die angezeigte Menge von Salpetergas anwendet, so findet man das neue Salz immer gemischt mit schwefligsaurem Kali. Kurz die beiden Gase, das Stickstoffoxyd und die schweflige Säure, reagiren niemals anders auf einander, als in dem Volumenverhältniss 2 : 1.

Leicht kann man sich überzeugen, dass das schwefligsaure Salz dabei verschwindet, und ersetzt wird durch ein Salz von einer neuen Säure. Denn einerseits wird das rothe schwefelsaure Mangan, in die Reactionsröhre gebracht, nicht zersetzt;

und andererseits zeigt eine schwefelsaure Indiglösung, durc ihre Permanenz, die Abwesenheit von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen. Und wenn man ein Barytsalz in die Flüssigkeit schüttet, den darin entstandenen Niederschlag sammelt ihn mehrmals mit Kaliwasser wäscht und darauf mit Salpetersäure behandelt, so löst er sich gänzlich, zum Beweise, das kein schwefelsaures Salz gebildet ward.

Diese Versuche, im Verein mit der vollständigen Absorption des Stickstoffoxyds durch ein neutrales schwefligsaures Salz bei einer Kälte von — 15° C. liessen mir keinen Zweife an der Zusammensetzung dieser neuen Salze übrig. Zwei Volumen schwefliger Säure reagiren nämlich auf vier Volume Stickstoffoxyd und ein Atom Alkali (Kali, Natron oder Ammoniak), und erzeugen dadurch eine neue Säure, bestehend au zwei Atomen Stickstoff, einem Atom Schwefel und vier Atome Sauerstoff. Diese Vermuthung ist durch die directe Analys der Salze bestätigt worden. Ich nenne diese Säure *Stickschwefelsäure* (*Acide nitrosulfurique*) und ihre Salze *stickschwefelsaure* (*Nitrosulfates*).

Stickschwefelsaures Ammoniak.

Das stickschwefelsaure Ammoniak ist ein weisses Salz vo stechendem und schwach bitterem Geschmack, der nichts m dem der schwefligsauren Salze gemein hat. Es ist ohne Wir kung auf rothes oder blaues Lackmuspapier, krystallisirt in meh oder weniger abgeplatteten Prismen mit rhombischer Basis un verschiedenartiger Zuspitzung.

Es ist unlöslich in Alkohol, heissem wie kaltem, leicht löslich in Wasser, und darin sich zersetzend, desto rascher, j höher die Temperatur; das Wasser enthält dann schwefelsaure Ammoniak, während Stickstoffoxydulgas entweicht. Alkoho fällt die wässrige Lösung dieses Salzes. Bei 110° C. hält e sich noch, allein ein wenig darüber zersetzt es sich mit eine Explosion, herrührend von einer raschen Entwicklung des Stickstoffoxyduls. Auf glühende Kohlen geworfen, verbrennt es mi Funkensprühen.

Alle Säuren entwickeln daraus sogleich Stickstoffoxydu und führen es in schwefelsaures Ammoniak über; mit gasför-

ger Kohlensäure geschieht diese Zersetzung langsam, rasch gegen mit der in Wasser gelösten.

Ich sagte vorhin, dass alle Alkalien die Stabilität der Nilfate erhöhten; diess findet indess bei dem des Ammoniaks bis zu einem gewissen Grade Statt. Dieses Salz, mit contrirtem Aetzammoniak versetzt, zersetzt sich noch sehr sicht-, wiewohl weit langsamer, als in reinem Wasser, und giebt diess dieselben Producte.

Diese Zersetzung stimmt wohl mit dem überein, was man bachtet, wenn man ein Gemeng von 2 Volumen Stickstoffoxyd einem Volume schwefliger Säure in eine Glocke mit Amakflüssigkeit bringt. Die Absorption ist hierbei nie volldig, wie sie es beim Kali ist; beständig hat man einen kstand von Stickstoffoxydulgas, und wenn man durch das mir angezeigte Verfahren stickschwefelsaures Ammoniak gewöhnlicher Temperatur erhält, so rührt diess davon her, die Bildung desselben rascher vor sich geht, als seine etzung. Man sieht daraus die Möglichkeit, dass ein Kör innerhalb einer gewissen Zeit in derselben Temperatur sich len und halten kann, in welcher er sich zersetzt.

Die ausnehmende Beweglichkeit der Elemente des stickwefelsauren Ammoniaks, und die Stabilität, welche ihm die alien geben, liessen es mich nicht für unmöglich halten, dieses Salz Zersetzungserscheinungen von gleicher Ord wie die zeigen würde, welche Hr. Thénard beim oxyn Wasser beobachtet hat. Und wirklich ist dem so. Viele per, welche das Wasserstoffhyperoxyd zersetzen, ohne et aufzunehmen oder abzugeben, zersetzen eben so die stickwefelsauren Salze. Platinschwamm, Silberoxyd, metallisches er, Kohlenpulver, Manganoxyd gehören hierher; vor allen beiden ersten Körper wirken mit ausserordentlicher Schnelleit auf das stickschwefelsaure Ammoniak.

Ich habe mich überzeugt, dass diese merkwürdige Ereinung, wie bei dem oxydirten Wasser, von einer Wirkung Gegenwart (*action de présence*) herrührt, und dass nie etwas anderes entsteht, als eine blosse Umwandlung des schwefelsauren Ammoniaks in Stickstoffoxydul und schweures Ammoniak. Das Silberoxyd wird nicht reducirt, denn man es wäscht, nachdem es eine grosse Menge des Sal-

zes zersetzt hat, löst es sich gänzlich in Salpetersäure, ohne Entwicklung röthlicher Dämpfe.

Es war interessant zu versuchen, ob man durch Hineinschüttung von stickschwefelsaurem Ammoniak in Salze mit in Wasser unlöslichen Oxyden als Basen, Metall-Nitrosulfate erhalten werde. Ich stellte die Versuche mit zuvor bis auf einige Grade unter 0° erkalteten Flüssigkeiten an, und erhielt dabei folgende Resultate: Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zink-, Kupfer- und Eisenoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd, und Chromchlorür, erzeugten, durch Entweichen von Stickstoffoxydul, ein lebhaftes Aufbrausen, und zugleich bildete sich schwefelsaures Ammoniak, welches sich, ohne Trübung zu verursachen, mit diesen Lösungen mischte. Mit essigsaurem Bleioxyd fand auch ein Aufbrausen Statt, aber auch Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd.

Es würde gewiss schwer sein, die wahrscheinliche Ursache dieser sonderbaren Erscheinungen aufzufinden; allein gerade weil sie gegenwärtig unerklärbar sind, scheinen sie mir die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen; und überdiess ist nichts mehr geeignet, die Neugierde zu erregen, als zu sehen, wie ein Salz durch blosse Berührung mit einem Körper der ihm nichts abtritt und auch nicht das Geringste nimmt, sich mit ausserordentlicher Schnelligkeit in neue Substanzen verwandelt, inmitten welcher das Agens, welches diese so heftigen Perturbationen bewirkt, chemisch passiv bleibt.

Schon kennt man zwei Substanzen, das oxydirte Wasser und den Wasserstoffschwefel, als begabt mit der Eigenschaft, sich durch den Einfluss einer blossen Wirkung der Gegenwart zu zersetzen. Nicht mit Stillschweigen kann ich eine andere Thatsache übergehen, welche die Nitrosulfate noch mehr dem oxydirten Wasser näher bringen. Es ist die, dass die Salze gemengt mit Alkalilösungen, aufhören, von denselben Körpern zersetzt zu werden, welche sie so rasch zersetzen, wenn sie in reinem Wasser gelöst sind.

Das stickschwefelsaure Ammoniak enthält ein Atom Wasser. Seine Formel ist $N_2H_6 . SN_2 O_4 + H_2 O$.

Stickschwefelsaures Kali. Es ist weiss, sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, von schwach bitterem Geschmack, ohne Geruch und ohne Wirkung auf Reagenspapiere. Es kry-

stallisirt in unregelmässigen sechsseitigen Prismen, ähnlich dem Salpeter. Bei 110° bis 115° C. zersetzt es sich nicht und verliert auch nichts an Gewicht; ein wenig darüber, gegen 130° C. wird es aber zerstört; allein statt in Sulfat und Stickstoffoxydul zu zerfallen, wie das stickschwefelsaure Ammoniak, giebt es Stickstoffoxyd aus und einen Rückstand von schwefligsaurem Kali.

Die schwächsten Säuren dagegen entwickeln Stickstoffoxydulgas daraus.

Platinschwamm, Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Manganoxydul, Bariumchlorid, essigsaures Blei zersetzen es, dabei neutrales schwefelsaures Kali und Stickstoffoxydul bildend. Diese Reactionen zeigen sich jedoch weit langsamer als beim stickschwefelsauren Ammoniak. Ich habe in allgemeiner Weise gesagt, dass die Stabilität des stickschwefelsauren Kalis grösser sei als die des entsprechenden Ammoniaksalzes; sie ist es sogar in dem Grade, dass man siedendes Wasser als Reinigungsmittel für dieses Salz gebrauchen kann. Man zersetzt dadurch nur eine geringe Menge, und wenn man die aus der Lösung sich absetzenden Krystalle mit sehr kaltem Wasser wäscht, so befreit man sie leicht von dem anhängenden schwefelsauren Kali.

Das Salz ist wasserfrei, besteht aus einem Atom Kali und einem Atom Stickschwefelsäure, gemäss der Formel $\dot{K}a\,N_2\,SO_4$. Durch Analyse wurden daraus erhalten 20 Stickstoffoxydul und schwefelsaures Kali.

Das stickschwefelsaure Natron ist weit löslicher. Es schien im Allgemeinen dieselben Eigenschaften wie das Kalisalz zu haben, und da es überdiess schwierig zu bereiten ist, habe ich kein besonderes Studium von demselben gemacht.

Zum Schlusse dieses Aufsatzes bleibt mir noch übrig, zwei Hauptgesichtspuncte zu erörtern, unter welchen man, meiner Meinung nach, die Constitution der Nitrosulfate auffassen kann. Enthalten sie eine eigenthümliche Säure, gebildet aus zwei Atomen Stickstoff, einem Atom Schwefel und vier Atomen Sauerstoff, oder sind es Sulfate, verbunden mit Stickstoffoxydul, das etwa eine Rolle wie von Krystallisationswasser spielt? Die erste Hypothese scheint mir den Vorzug zu verdienen, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Nitrosulfate werden nicht von *Barytwasser* gefällt. Wenn Stickstoffoxydul gleichsam als Krystallwasser in diesen Salzen enthalten wäre, würde es wahrscheinlich die Sulfate nicht bis zu dem Grade abändern, dass sie ihre charakteristische Eigenschaft, die Fällbarkeit durch Baryt, verlieren.

2) Stickschwefelsaures Kali giebt, blos durch Erwärmung, eine Entwicklung von Stickstoffoxyd und einen Rückstand von schwefligsaurem Kali. Wenig Wahrscheinlichkeit hat es, dass das Stickstoffoxydul bei einer Temperatur von 140° C. in Stickstoffoxyd übergehen könnte, vor allem, wenn es den ihm fehlenden Sauerstoff von einem so stabilen Salze, wie das schwefelsaure Kali, nehmen müsste. Ueberdiess hat Erfahrung mich belehrt, dass Stickstoffoxydul ohne Wirkung auf dieses Salz ist, bei dieser sowohl wie bei höherer Temperatur. Ich füge noch hinzu, dass, wenn die Wirkung der Wärme auf das stickschwefelsaure Ammoniak an die Präexistenz des Stickstoffoxyduls in diesen Salzen glauben lassen könnte, die ganz abweichenden Producte der Zersetzung des stickschwefelsauren Kalis durch dasselbe Agens, bei derselben Schlussfolge, zu der Annahme führen muss, das letztere Salz sei schwefligsaures Kali, vereint mit Stickstoffoxyd.

Ich ziehe es vor, in der Thätigkeit der Wärme eine zerstörende Kraft zu sehen, deren Wirkung veränderlich ist, wie die Natur der Substanzen, auf welche sie ausgeübt wird. Die Frage scheint mir durchaus dieselbe zu sein, wie die bei den salpetrigsauren oder unterschwefligsauren Salzen, aus welchen es auch noch nicht möglich war, salpetrige oder unterschweflige Säure zu ziehen; nur enthält die Stickschwefelsäure, statt zwei Elemente, deren drei, was übrigens auch nicht ohne Beispiel ist in der Chemie.

Ich habe gesucht diese Säure zu isoliren, und sie direct, ohne Einfluss von Basen, darzustellen; noch bin ich nicht dahin gelangt, allein im Laufe meiner Versuche habe ich Gelegenheit gehabt, eine sonderbare Thatsache zu beobachten, die mit Allem, was man bisher über die Theorie der Schwefelsäure-Bildung geschrieben hat, im Widerspruch steht, die nämlich, dass Stickstoffoxyd und schweflige Säure Schwefelsäure zu bilden vermögen, ohne dass Zutritt von Luft oder Sauerstoff dazu nöthig sei. Der Versuch ist leicht zu machen, und ich

habe ihn mehrmals gemacht. Zweihundert Maass Stickstoffoxyd und hundert Maass schwefliger Säure, gemengt und in gewöhnlicher Temperatur einige Stunden lang in einer graduirten Röhre mit einer kleinen Menge ausgekochten Wassers stehen gelassen, verwandeln sich in reine Schwefelsäure und geben dabei 100 Maass Stickstoffoxydul zum Rückstand. Das ist das Resultat. Was die Theorie anlangt, so bin ich zu glauben geneigt, dass sich erst Stickschwefelsäure bildet, und dass sich diese hierauf in gleicher Weise wie ihre Salze, nur noch mit grösserer Leichtigkeit, zersetze.

Die Theorie, oder vielmehr die Theorien von der Schwefelsäurebildung, wie man sie bisher aufgestellt, müssen also eine bedeutende Abänderung erleiden, denn es ist unmöglich, dass sich nicht eine gewisse Menge von Stickstoffoxydul in den Bleikammern bilde. Seit langer Zeit bin ich mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt, und ich hoffe bald die Resultate davon mittheilen zu können.

Zur analytischen Chemie.

I.

Trennung der Kohlensäure von schwefliger Säure Schwefelwasserstoff.

Von

GAY - LUSSAC.

(Ann. d. chimie. Novbr. 1836.)

In vielen Fällen ist es erforderlich, genau das Verhältniss nes Gemenges von Kohlensäure mit schwefliger Säure Schwefelwasserstoff zu kennen. Man hat zwar mehrere M zu diesem Zwecke, und das vorzuschlagende ist vielleicht s nicht ganz neu, es wird sich aber den Chemikern durch grosse Einfachheit empfehlen, in welcher ich dasselbe anw

Das Gemenge der Kohlensäure mit schwefliger Säure Schwefelwasserstoff wird in einer graduirten Glocke geme Man nimmt sodann eine an beiden Enden zugeschmolzene G röhre, wie die, welche man als Rührstäbchen benutzt, die was länger ist als die Höhe der Glocke, so dass man si dieselbe einführen und wieder herausziehen kann. Man streicht etwa $\frac{1}{3}$ der Röhre mit etwas Mehlkleister, taucht dann in gepulvertes Manganoxyd, welches auf dem mit Kle bestrichenen Theile der Röhre anhaftet, und bringt sie so in die Glocke, mit dem Theile, an welchem das Mangan haftet, nach oben gekehrt. So wie man die Röhre einbr sieht man das Volumen des Gases rasch abnehmen, und in nigen Minuten ist die Absorption der schwefligen Säure des Schwefelwasserstoffgases geschehen. Wenn das eine das andere dieser Gase vorwaltet, oder man mit einem

grossen Volumen operirt, so ist es gut, die Röhre herauszuziehen, abzuwischen, von Neuem mit Manganoxyd zu überziehen und wieder in die Glocke einzubringen. Diese Operation, welche nur selten nöthig ist, lässt sich sehr leicht ausführen, da das Oxyd sich nicht vom Glase löst und das Innere der Glocke nicht beschmutzt. Man kann statt des Kleisters auch einen feuchten Papierstreifen anwenden, den man um die Röhre wickelt, er nimmt aber weniger Manganoxyd an.

Dasselbe Verfahren kann auch für Stickstoffoxyd angewandt werden.

II.

Neue Beobachtung in Bezug auf die Silberprobe auf nassem Wege.

Von

GAY - LUSSAC.

(Ann. d. chimie. Novbr. 1836.)

Bei den täglichen Silberproben im *Bureau de Garantie* zu Paris habe ich einen neuen Umstand aufgefunden, welcher Personen, die sich mit der Silberprobe auf nassem Wege beschäftigen, zu Irrthümern führen könnte, wenn sie nicht auf denselben aufmerksam gemacht werden. Er besteht darin, dass das Schwefelsilber nicht leicht von der Salpetersäure angegriffen wird. Enthielte demnach das zu untersuchende Silber einige Tausendtheile Schwefelsilber, so könnte es geschehen, dass dieses unaufgelöst bliebe, und der Gehalt des Silbers also zu niedrig erhalten würde. Dieser Fall kann indessen nur vorkommen, wenn man sich einer zu schwachen Salpetersäure bedient, und diese nicht in gehöriger Menge anwendet. Enthält das Silber Schwefelsilber, so erkennt man diess aus dem Erscheinen eines sehr fein zertheilten aber schweren Pulvers von schwarzer Farbe, welches sich von dem bisweilen im Silber enthaltenen Golde durch ein weniger flockiges Ansehen unterscheidet. Der Zusatz einer neuen Menge von concentrirter Salpetersäure bringt das Schwefelsilber zum Verschwinden, ich ziehe es aber vor, der Silberauflösung, wenn man die Gegenwart von Schwefelsilber vermuthet, ein Volumen von 5 bis 6

Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure zuzusetzen. I Auflösung erfolgt sofort, der Sicherheit wegen bringt man Flüssigkeit aber noch einige Augenblicke in ein siede Wasserbad.

Die Schwefelsäure muss frei von Salzsäure sein, ist es nicht, so lässt man sie einige Zeit sieden, und entfernt überdestillirten Theil, welcher die Salzsäure enthält. M findet indessen gewöhnlich keine Salzsäure in der käuflic Schwefelsäure.

III.

Ueber die Auflöslichkeit gewisser Metalloxyde und Sa in salzsaurem und salpetersaurem Ammoniak.

Die Abhandlung von Brett über diesen Gegenstand*) zu einigen kritischen Bemerkungen von L. Thompson* Veranlassung gegeben. Der Verf. wirft Hrn. Brett vor, scheine zu glauben, dass die verschiedenen Oxyde, ohne e chemische Zersetzung, ganz einfach im Ammoniaksalze auf löst würden. Dass diese Ansicht unrichtig sein würde, zwar sehr einleuchtend, der Verf. hat diess aber noch du besondere Versuche bewiesen. Er fand, dass, wenn eine S miakauflösung mit einem der folgenden Oxyde oder Salze kocht wird, als:

Quecksilberoxyd, Bleioxyd, kohlensaures Bleioxyd, Zi oxyd, kohlensaures Zinkoxyd, Kupferoxyd und basisch s petersaures Wismuthoxyd,

eine beträchtliche Menge Ammoniak entwickelt wird, und e Chlorverbindung entsteht, welche sich in einigen Fällen einem Theile des Salmiaks zu einem Tripelsalze verbindet.

In einer neuen Arbeit ***) vertheidigt sich Hr. Br gegen den ihm gemachten Vorwurf, und erklärt, was w auch ausser allem Zweifel ist, dass ihm von Hrn. Thomps ein ganz falscher Sinn untergelegt worden sei, dass er Löslichkeit gewisser Niederschläge unter den von ihm bezei

*) S. d. Journal Bd. X. S. 261.

**) Philos. Magaz. March 1837.

***) Philos. Magaz. Mai 1837.

ten Umständen, deren Kenntniss für die analytische Chemie hr wichtig ist, durch Versuche bewiesen habe, dass ihm er nicht in den Sinn gekommen sei, dabei die Wechselzerzung zu bezweifeln, welche dabei sehr häufig, wo nicht mer, eintreten müsse.

Es folgen dann weitere Versuche über denselben Gegennd. Die angewandten Oxyde und Salze waren auf dem lter mit destillirtem Wasser gewaschen und bei der Zimmernperatur getrocknet.

Barytsalze. Kohlensaurer und phosphorsaurer Baryt mit ner kalten gesättigten Auflösung von Salmiak digerirt geben ne Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren Baryt aufgelöst thält, der sich durch Schwefelsäure nachweisen lässt. Ueerschüssiges Ammoniak bewirkt keinen Niederschlag darin.

Strontiansalze verhalten sich ebenso.

Kalksalze. Neutraler phosphorsaurer Kalk von halbkrytallinischem Ansehen, der durch Zusatz einer Auflösung von eutralem phosphorsaurem Ammoniak zu einer Auflösung von Chlorcalcium im Ueberschuss erhalten worden war, so wie auch basisches Salz, ohne krystallinische Textur, das durch Zusatz von überschüssigem Kalksalz zu dem phosphorsauren erhalten war, und nach Berzelius $1\frac{1}{3}$ mehr Kalk als das neutrale Salz enthält, in der Kälte mit gesättigter Salmiakauflösung digerirt, gab nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, die reichlich durch kleesaures Ammoniak gefällt wurde, und also Kalk enthielt. Ammoniak im Ueberschuss zu demselben gesetzt bewirkte keinen Niederschlag.

Magnesiasalze. Kohlensaure Talkerde und phosphorsaure Ammoniak-Talkerde zeigten fast gleiches Verhalten als Kalksalze.

Cadmiumoxyd und dessen Salze. Das reine so wie das kohlensaure, phosphorsaure und kleesaure Cadmiumoxyd mit kalt gesättigter Salmiakauflösung digerirt, gab nach dem Abfiltriren eine Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen reichlichen gelben Niederschlag gab.

Kobaltsalze. Kohlensaures und phosphorsaures Kobaltoxyd mit kalt gesättigter Salmiakauflösung digerirt, gab eine Flüssigkeit, die mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen schwarzen Niederschlag lieferte.

Mangan. Braunes Manganoxydhydrat mit Salmiak digerirt

gab eine Flüssigkeit, die von Schwefelwasserstoff-Amm mit der den Mangansalzen eigenthümlichen Fleischfarbe g wurde. Es wäre indessen möglich, dass das angewandte obwohl anscheinend von gleichmässig brauner Farbe, Oxydul enthalten hätte, das der Umänderung in Oxyd den Einfluss der Luft entgangen sein könnte. Phosphors Manganoxyd verhielt sich dem Oxyde ähnlich.

Kupfer. Kupferoxydhydrat, schwarzes Kupferoxyd kohlensaures Kupferoxyd gaben mit kalt gesättigter Salmi sung digerirt, nach dem Abfiltriren blaue Flüssigkeiten offenbar Kupferoxyd enthalten.

Wismuthsalze. Käufliches basisch-salpetersaures Wisn oxyd mit kalter Salmiakauflösung digerirt, oder mit ders gekocht, gab keine Flüssigkeit, die von Schwefelwasser Ammoniak gefällt worden wäre; dasselbe gilt von dem fr gefällten Salze, wenn es gut ausgewaschen und bei Luftte tur getrocknet worden.

(Diese Resultate weichen von den früher erhaltene die Versuche wurden aber auch unter anderen Umstände jene angestellt.)

Zinnoxydul und einige seiner Salze verhielten sich Wismuth gleich.

Silbersalze. Silberchlorid, kohlensaures und phosphor res Silberoxyd bei abgehaltenem Lichte bereitet und eben bei Ausschluss des Lichtes mit Salmiak digerirt, gaben F sigkeiten, die von Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwarz fällt wurden.

Quecksilber. Quecksilberoxyd, kohlensaures und phosp saures Quecksilberoxyd, so wie Doppelt-Jodquecksilber, kalt gesättigter Salmiakauflösung digerirt, gaben Auflösun die sehr reichlich mit schwarzer Farbe von Schwefelwas stoff-Ammoniak niedergeschlagen wurden.

Noch sind mehrere Oxyde und Salze in dieser Bezieh zu prüfen; der Verf. ist aber zur Zeit an der Fortsetzung ner Versuche behindert.

IV.

Zur Kenntniss des Arseniks und seiner Verbindungen.

Wir haben in d. Journ. Bd. X, S. 371 die Methoden des Hrn. Franz Simon zur Reduction des Schwefelarseniks, so wie zur Trennung des Arseniks von Antimon mitgetheilt. Der Verf. hat seine Arbeiten über das Arsenik, die zunächst eine Erklärung für den Vorgang bei dieser Reduction bezweckten, weiter fortgesetzt *), und das Folgende ist eine auszugsweise Darstellung der von ihm erhaltenen Resultate.

Wenn Schwefelarsenik in Gasform durch eine hinreichende Menge von glühender Kalkerde (gebranntem Marmor) getrieben wird, so zersetzt es sich vollkommen, es sublimirt Arsenik und der Schwefel bleibt bei der Kalkerde, die zu Schwefelcalcium wird. Es ist nun nachzuweisen, in welche Verbindung der Sauerstoff der Kalkerde tritt, die sich in Schwefelcalcium umwandelt.

Die nach der Reduction zurückbleibende Kalkerde ist gelblich, riecht hepatisch und tritt an Wasser ihren Geruch und Geschmack ab. Mit Säuren giebt die wässrige Lösung Flocken von arsenikfreiem Schwefel. Wird das Digeriren derselben mit einer wässrigen Säure bis zum gänzlichen Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs fortgesetzt, so giebt dann salpetersaures Silber-Ammoniak einen gelben Niederschlag, und essigsaures Baryt eine Trübung, die durch Salpetersäure nicht verschwindet. Der vom Wasser nicht gelöste Rückstand löst sich in Säuren mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff und unter Abscheidung von Schwefel auf. Letzterer ist frei von Arsenik. In der filtrirten von Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit bringt salpetersaures Silber-Ammoniak eine gelbe Fällung hervor, und essigsaures Baryt gab darin eine Trübung.

Hieraus ergiebt sich, dass der Sauerstoff der Kalkerde, welche bei der Reduction des Schwefelarseniks in Calcium übergeht, im Entstehungsmomente an Arsenik tritt und arsenige Säure bildet, die sich mit Kalk verbindet, während zugleich eine Spur von Schwefelsäure entsteht; die Menge der letzteren ist immer sehr klein. Wahrscheinlich bildet sich bei dem Reductionsprocesse das erste Schwefelcalcium, indem das Arsenik

*) Pogg. Annal. Bd. XXXX. S. 411.

ein Aequivalent Sauerstoff aufnimmt und zur arsenigen Säure wird, die dann ferner durch die Kalkerde zersetzt wird.

Bei dieser Gelegenheit giebt der Verf. einen Nachtrag zu der früheren Methode, Schwefelarsenik von Schwefelantimon zu trennen, die nicht ganz leicht für Ungeübte auszuführen ist. Die neue Methode eignet sich, selbst 0,05 dem Schwefelantimon beigemengtes Schwefelarsenik nachzuweisen.

In einer 3 bis 4 Linien weiten Glasröhre schmilzt man 30 bis 41 Grm. reinen Salpeter, bis er gelblich wird, trägt dann die zu untersuchende Schwefelverbindung, welche selbst organische Beimischungen enthalten kann, in Portionen von ½ Gran allmählig in den Salpeter ein. Bestand die Verbindung allein aus Schwefelarsenik, so löst sich dieses vollkommen im Salpeter auf, enthält sie Antimon, so trübt sich der Salpeter von Antimonsäure. Nach dem Erkalten löst man die Masse in Wasser, filtrirt, setzt etwas Salpetersäure zu, tröpfelt salpetersaures Silber hinzu und sättigt die Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak. Man sieht dann bei Gegenwart von Arsenik eine röthliche allmählig sich vermehrende Zone entstehen, bei grösseren Mengen auch wohl einen starken Niederschlag. Die Grenze der Reaction scheint das Verhältniss von 1 Schwefelarsenik zu 20 Schwefelantimon zu sein. Der rothe Niederschlag könnte nur mit chromsaurem Silber verwechselt werden, welches nicht leicht vorkommen dürfte.

Das Antimon wird bei diesem Versuche zu Antimonsäure, die grösstentheils ausgeschieden wird. Man kann sie sammeln, mit kaustischem Kali erhitzen, nach dem Erkalten mit Schwefelwasserstoffwasser übergiessen und Salzsäure zusetzen, wobei sich der Niederschlag von Schwefelantimon bildet. Lässt man durch glühende Kalkerde arsenige Säure in Gasform streichen, so wird sie reducirt, es sublimirt Arsenik, aber es entweicht kein Sauerstoff. Um die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung zu finden, stellte der Verf. eine Reihe von Versuchen an.

Wird arsenige Säure durch das Achtfache ihres Gewichts Kalkerde getrieben, ohne dass diese glüht, so geht die arsenige Säure zum Theil unverändert hindurch, theils wird sie zurückgehalten, wobei sich arsenigsaurer Kalk bildet, der sodann bei heftigem Erglühen von Neuem Arsenik sublimiren lässt, und dann neben arsenigsaurem auch arseniksauren Kalk enthält.

Lässt man die Dämpfe der arsenigen Säure durch lebhaft ühenden Kalk gehen, so giebt salpetersaures Silber-Ammoniak der Auflösung des Rückstandes stets arsenigsaures Silber.

Hieraus schien zu folgen, dass die arsenige Säure mit dem alk arsenigsauren Kalk bilde, welcher durch weitere Erhiz-ng in arseniksauren Kalk und Arsenik zerlegt werde. In-essen gab die Reaction mit salpetersaurem Silber nur arsenige äure, nie Arseniksäure an.

Selbst bereitete arsenigsaure Kalkerde wurde getrocknet, zwei Theile getheilt, und der eine auf einem Platinblech ig geglüht, wobei weisse Dämpfe, Arsenik, an der Luft irt, entwichen. Die Hälfte des andern Theils wurde in er Glasröhre vor der Glasbläserlampe erhitzt, es sublimirte enik. Die Rückstände von beiden Versuchen, so wie der ner Erhitzung ausgesetzte Theil wurden einzeln in Salpeter-re gelöst und mit salpetersaurem Silber und Ammoniak ge-t. Bei dem auf Platinblech geglühten wurde ein rother, bei in der Glasröhre erhitzten ein gelbrother und bei dem drit-ein gelber Niederschlag erhalten. Die arsenigsaure Kalk-e scheint also in der Hitze in arseniksaure Kalkerde zersetzt werden, und wenn bei den ersten Reductionsversuchen keine eniksäure nachgewiesen werden konnte, so lag diess daran, der Niederschlag von arsenigsaurem Silber den von der eniksäure versteckt.

Der Verf. untersuchte sodann das Verhalten der arsenigen re und Arseniksäure gegen verschiedene Reagentien, beson-s Metalloxyde, fand aber kein Mittel so vortheilhaft zur erscheidung beider, als das Silberoxyd.

Es wurde dann das Verhalten der gemischten Arseniksäure d arsenigen Säure gegen das Silbersalz untersucht; der Verf. lte dazu die Verbindungen beider mit Kalkerde.

10 arsenigsaurer Kalk und 1 arseniksaurer in Salpetersäure löst, mit salpetersaurem Silber versetzt und mit Ammoniak tralisirt, gaben einen vollkommen gelben Niederschlag, in lchem die Arseniksäure nicht zu erkennen war.

Das Gleiche fand bei 10 arsenigsaurem Kalk auf 2 und 3 eniksauren Statt.

10 arsenigsaurer und 5 arseniksaurer Kalk gaben einen elben, dann orange werdenden Niederschlag.

10 arsenigsaurer Kalk gegen 10 arseniksauren gaben einen kaum röthlich werdenden Niederschlag.

10 arsenigsaurer Kalk und 15 arseniksaurer gaben einen röthlich gelben Niederschlag.

Bei 5 arsenigsaurem Kalk und 10 arseniksaurem entstand bei vorsichtigem Zusatze von verdünntem Ammoniak erst eine gelbe Färbung, die die Flüssigkeit in Fäden durchzog und bald ins Röthliche überging. Selbst bei 2 : 10 konnte auf diese Art, bei vorsichtigem Verfahren, noch die arsenige Säure erkannt werden.

Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn man aus Mischungen völlig neutraler arsenigsaurer und arseniksaurer Salze die Arseniksäure mit reinem Silbersalze präcipitirt.

Bei 10 arsenigsaurem und 1 arseniksaurem Salze wird nur der gelbe Niederschlag des arsenigsauren Silbers gefällt.

Bei 10 arsenigsaurem und 2 arseniksaurem wird bei der ersten Einwirkung eine rothe Färbung bemerkt, die bald von der gelben verdeckt wird.

Bei 10 arsenigsaurem und 5 arseniksaurem Salze zeigt sich erst deutlich der rothe Niederschlag, der sich dann mit dem gelben zu Gelbroth mischt.

Bei 10 arsenigsaurem zu 10 arseniksaurem Salze ist nur die rothe Fällung zu bemerken, die dann etwas orange wird.

Bei 5 arsenigsaurem zu 10 arseniksaurem Salze ist die arsenige Säure kaum noch zu bemerken, bei 2 : 10 verschwindet ihre Reaction ganz.

Durch diese Versuche ist ein, allerdings sehr wenig scharfes, Mittel gegeben, Beimischungen von arseniger Säure in der Arseniksäure und umgekehrt aufzufinden. Man wird zu dem Ende sich eine neutrale Flüssigkeit verschaffen, auf Arseniksäure prüfen und den etwa entstehenden Niederschlag in Salpetersäure lösen und dann mit Ammoniak auf einen Gehalt von arseniger Säure prüfen.

Durch dieses Mittel war es auch möglich, die oben ausgesprochene Vermuthung über den Vorgang bei der Reduction der arsenigen Säure durch Kalkerde zu bestätigen.

Es liessen sich aber aus dem gefundenen Verhalten des arsenigsauren Kalkes, in der Hitze sich in arseniksaure Kalkerde umzuwandeln, noch weitere Folgerungen ziehen.

Arsenigsaure Kalkerde in einer Glasröhre anhaltend bei der lasbläserlampe erhitzt gab Arsenik, aber selbst bei längerem, bis /4 Stunde fortgesetztem Blasen konnte das Salz nicht voll-ländig zersetzt werden. Der Rückstand enthielt Arseniksäure, ber auch merkliche Mengen von arseniger Säure. Dagegen ab ein Versuch, in einem Platinschälchen angestellt, zum ückstand reine arseniksaure Kalkerde.

Die arsenigsaure Kalkerde zerlegt sich bei geeigneter Hitze llkommen in arseniksaure und reine Kalkerde, die arseniksaure alkerde verändert sich in der Hitze nicht, und somit hat man Mittel, beide Säuren quantitativ in ihren Mischungen zu stimmen.

Mehrere Versuche, theils auf Platinblech über der Lampe, ils in Porcellangefässen über Kohlenfeuer angestellt, gaben essen keine ganz genügenden Resultate. Die arsenigsaure lkerde gab im Mittel 14 bis 15 p. C. Arsenik ab, während Berechnung 19 p. C. erwarten lässt.

Die Analyse des arsenigsauren Kalkes, welche im Mittel gab:

62,30	arsenige Säure,
37,70	Kalkerde
100,00	

r (wasserhaltige):

57,50	arsenige Säure,
34,80	Kalkerde,
7,70	Wasser
100,00	

währte über diese Differenzen keinen Aufschluss. Aus fer-ren Versuchen ergab sich aber, dass in Platingefässen keine auen Resultate erhalten werden können, da das Arsenik das tin angreift, eben so wenig erhält man genaue Resultate in fen Gefässen (s. oben), weil sich das Arsenik im eigenen mpfe zu schwer verflüchtigt. Die Erhitzung muss in flachen as- oder Porcellangefässen vorgenommen werden und sehr altend und heftig sein. Der Verf. bedient sich flacher Por-lanschälchen oder ausgesprengter Kolbenböden, die über der erzelius'schen Lampe erhitzt wurden, deren beide Schorn-ine über einander gesetzt waren. Erhitzen über Kohlenfeuer t weniger sicher.

Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält sehr sichere Resultate, 100 Th. wasserfreie arsenigsaure K erde verlieren in runder Zahl 17 Th. Arsenik; 1 Th. Ve entspricht also 5,8 arsenigsaurer Kalkerde oder 3,6 arsen Säure. Auf diese Weise lässt sich in Gemengen von arse saurer und arseniksaurer Kalkerde, da letztere durch Gl nicht verändert wird, der Gehalt an arsenigsaurem Salze fin Auch Gemische von arseniger Säure und Arseniksäure la sich auf diese Weise analysiren, indem man sie durch lung mit Kalkwasser in arsenigsauren und arseniksauren verwandelt. Der erhaltene Niederschlag darf dabei aber ausgewaschen werden.

Der zu den früheren Versuchen benutzte arsenigsaure war durch Fällung von arseniger Säure mit überschüssi Kalkwasser bei abgehaltener Luft bereitet worden. Er ze aber fast immer einen geringen Kohlensäuregehalt, weil Zweifel die Verbindung eine basische ist, in der ein Kalk so schwach gebunden ist, dass er Kohlensäure aus Luft anzieht. Um neutralen arsenigsauren Kalk zu bere wurde neutrales arsenigsaures Ammoniak (durch Digestion Ammoniak mit arseniger Säure bereitet) mit Chlorcalcium sammengebracht. Die Ausbeute ist nur gering. Der au waschene Niederschlag unterschied sich schon im Ansehen der basischen Verbindung, er war weniger voluminös und getrocknet ein lockeres Pulver, während jene eine feste schw zerreibliche Masse ist. Er löst sich in Salpetersäure ohne entwickelung auf.

Die Analyse gab:

78,53 arsenige Säure,
21,47 Kalk

100,00.

Die wasserhaltige Verbindung aber enthielt:

75,86 arsenige Säure,
20,74 Kalk,
3,40 Wasser.

Die Formeln für die beiden Verbindungen der arsenigen Säure mit der Kalkerde sind demnach:

für die basische $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^2 . \bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}\ 1\frac{1}{2}\ \dot{\mathrm{H}}$

für die neutrale $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\ \bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}\ \frac{1}{2}\ \dot{\mathrm{H}}$.

Es wurde ferner das Verhalten der arsenigen Säure, wenn sie in Gasform durch verschiedene glühende Basen geleitet wird, untersucht.

Leitet man Dämpfe von arseniger Säure über glühendes Bleioxyd, so wird sie mit Heftigkeit und unter Feuererscheinung gebunden. Nach dem Verhältnisse der Stoffe wird entweder Blei oder Arsenik reducirt, oder man findet blos arsenigsaures Bleioxyd als schwefelgelbe leichtflüssige Masse, die sich in der Hitze nicht verändert, und dadurch sehr von ähnlichen Verbindungen unterscheidet.

Glühende Magnesia bindet die Dämpfe der arsenigen Säure, ohne dass eine Reduction erfolgt. Durch Glühen der entstandenen Masse liess sie sich aber wenigstens theilweise in arseniksaure Magnesia verwandeln. Schwefelarsenik durch glühende Magnesia getrieben, wird nicht reducirt, da das Magnesium nur geringe Verwandtschaft zu Schwefel hat. Die Versuche, welche der Verf. hierüber anstellte, boten einige merkwürdige Nebenumstände dar, deren Erklärung indessen fehlt.

Arsenige Säure durch glühendes Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd getrieben gab eine Entwickelung von Sauerstoff, im ersten Falle bildete sich arsenigsaures Bleioxyd, im zweiten aber fand keine Vereinigung Statt.

Der Verf. untersuchte endlich noch einige arsenigsaure Salze in Beziehung auf ihr Verhalten in der Hitze, um sie mit dem so abweichenden Verhalten der arsenigsauren Kalkerde und des arsenigsauren Bleioxyds zu vergleichen.

Arsenigsaures Silberoxyd wird beim Erhitzen leicht schwarz, wobei sich neben Wasser auch etwas arsenige Säure entbindet. Bei stärkerem Erhitzen wird noch mehr arsenige Säure frei. Der Rückstand besteht aus arseniksaurem Silber und metallischem Silber. Arseniksaures Silberoxyd in einer Glasröhre erhitzt erlitt keine Zersetzung.

Arsenigsaures Kupferoxyd in einer Glasröhre erhitzt w schwarz oder es sublimirt arsenige Säure. Der braune Rü stand besteht aus arseniksaurem Kupferoxyd und Arsenikkup

Arsenigsaures Platinoxyd-Ammoniak. Lauchgrüne V bindung durch Vermischung von Platinchlorid mit arseniger Sä und Zusatz von Ammoniak erhalten. In einer Glasröhre hitzt gab sie arsenige Säure und Salmiak. Im Rückstande b metallisches Platin.

Arsenigsaures Eisenoxyd, durch Fällung von essigsau Eisenoxyd mit arsenigsaurem Ammoniak erhalten, giebt in ner Glasröhre erhitzt anfangs Wasser, dann arsenige Sä und reines Eisenoxyd bleibt zurück. Enthält das Salz n Ammoniak, so sublimirt gegen das Ende arsenige Säure, es bleibt metallisches Eisen.

Arsenigsaures Kali bläht sich beim Erhitzen stark fliesst zuletzt ruhig und giebt etwas arsenige Säure ab. geglühete emailartige Rückstand löst sich schwer im Was Er enthält wenig Arseniksäure und viel arsenige Säure.

Arsenigsaures Ammoniak sublimirt vollkommen, häufig ter Reduction von etwas Arsenik.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Anleitung zur Bearbeitung des Runkelrübensaftes in Haushaltungen.*

Vom

Ober-Bergcommissair BRANDE.

(Aus den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins im Königreich Hannover. 11. Lieferung.)

Die Anwendung des Gipses zur Klärung des Rüben-Saftes, worauf in der 9. Lieferung der Mittheilungen hingewiesen wurde, hat sich seither in vielen, bei der Direction des Gewerbe-Vereins angestellten, zum Theil grösseren Versuchen, vollkommen bewährt; so dass, bei Benutzung weiterer Erfahrungen, eine Anweisung ertheilt werden kann, nach welcher sowohl Syrup als Rohzucker von sehr guter Beschaffenheit, ohne Aufwand kostspieliger Mittel, mit vollkommener Sicherheit, in Landhaushaltungen bereitet werden kann.

Ueber Cultur und Aufbewahrung der Rüben enthält eine vom Gewerbe-Vereine besonders veröffentlichte Anleitung *) das Nähere. Was das Zerreiben und Auspressen betrifft, so mag die Bemerkung hier Platz finden, das in Landhaushaltungen, wo man die Bearbeitung der Rüben als Nebengeschäft betreibt und die Press-Abfälle ohne Schwierigkeit zu vollem Werth wird benutzen können, ein mehr oder minder vollkommenes Auspressen wenig Bedeutung haben kann. Die ge-

*) Anleitung zum Anbau der Runkelrüben, sowohl zu den bisherigen Benutzungsarten, als auch mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabrication. Hannover. Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung. 1837.

wöhnlichen Press-Vorrichtungen möchten daher völlig au
reichen. Eine walzenförmige Reibe, zu deren Einrichtung
Schriften über Rübenzucker-Fabrication Auskunft geben, w
dagegen überall unentbehrlich sein, wo die Bearbeitung ei
irgend bedeutenden Menge von Rüben beabsichtiget wird.

Ueber einige Hülfsmittel.

1) Gips-Mehl. Am geeignetsten ist der gebran
Gips in möglichst fein gemahlenem Zustande. Auch ro
Gips ist anwendbar, doch ist der gebrannte wegen der gröss
ren Zartheit seines Pulvers vorzuziehen.

2) Gelöschter Kalk. Stücke von gebranntem K
werden in einem Kessel mit nicht mehr Wasser angegoss
als eingeschlürft werden kann. Nach erfolgter Löschu
schütte man das zarte Pulver in trockene Flaschen und ve
wahre es verkorkt. Ist zuviel Wasser auf den Kalk gegeb
so kann der gelöschte Kalk feucht sein. In diesem Fa
trockne man ihn in einem Kessel über gelindem Feuer u
schütte ihn darauf in Flaschen.

3) Knochensäure. In einem Steintopfe von 8 Qua
tier übergiesse man 2 Pfund Pulver von weissgebrannt
Knochen mit 5 Pfund Wasser, und giesse nach und nach, u
ter Umrühren mit einem Stabe, 1 Pfund Vitriolöl, etwa lot
weise, mit der Vorsicht zu, dass die zugegebene Flüssigk
weder an der Wand des Topfes noch an dem Rührstabe hi
unterlaufe. Die breiförmige Masse rühre man dann und wa
durch, mische nach 2 Tagen 6 Pf. Wasser zu, und lasse d
flüssige Kochensäure durch Leinwand in eine Schale ablaufe
Durch Auspressen des teigartigen Rückstandes wird noch ei
beträchtliche Menge der Säure erhalten. Man bewahre d
Knochensäure in Flaschen.

4) Curcumepapier. Schreibpapier, welches dur
Bestreichung mit einer Abkochung der Curcumewurzel ge
gefärbt ist.

5) Blaues Lackmuspapier. Durch einen Auszu
von Lackmus blau gefärbtes Papier.

6) Rothes Lackmuspapier, wird erhalten, we
das vorige mit Wasser, dem etwas Knochensäure zugeset
ist, angefeuchtet und dann getrocknet wird.

Diese Papiere werden als Streifen von 2 Zoll Länge u

½ Zoll Breite angewendet. Man findet sie in den Apoheken.

7) Ein Thermometer von der Einrichtung, dass es zur Bestimmung der Wärme von Flüssigkeiten dienen kann. Die Scale muss auf 90° R. reichen.

Verarbeitung des Saftes zu Syrup.

Der Saft wird an dem Tage der Pressung in einem blanken kupfernen Kessel, der nicht über drei Viertel gefüllt werden darf, auf den Eimer mit 4 Loth Gipsmehl angerührt, damit allmählig und nur anfänglich unter Umrühren erhitzt, bis er zum gelinden Kochen kommt, das so lange (5—10 Minuten) zu unterhalten ist, bis eine kleine Probe durch ein Filtrum von ungeleimtem Druckpapier völlig klar abtröpfelt. — In einem Weinglase erscheint die abgelaufene Flüssigkeit mehr oder minder dunkel bouteillengrün. — So über die Vollendung der Scheidung versichert, entferne man das Feuer unter dem Kessel, nehme die auf die Oberfläche ausgeworfene Gerinnung mit einer Schaumkelle weg, und fülle die Flüssigkeit, in dem Maasse wie sie sich aufhellt, in einen wollenen Spitzbeutel, wobei das Durchgelaufene so oft zurückzugeben ist, bis eine abgelaufene Probe in einem Esslöffel klar erscheint. Zuletzt bringe man auch den Satz aus dem Kessel auf den Beutel, durch den die Hauptmenge des zurückgehaltenen Flüssigen so schnell abläuft, dass man, wenn ein geringer Verlust nicht geachtet wird, zur weiteren Arbeit schreiten kann, während die lüssigkeit noch heiss ist.

Die in den gereinigten Kessel zurückgebrachte Flüssigeit wird auf den Eimer mit 2 Loth gelöschten Kalks tüchtig rchgerührt und langsam auf 65—70° R. erhitzt. Man erlte diese Wärme ¼ Stunde und untersuche inzwischen, ob n in die Flüssigkeit auf einige Augenblicke getauchtes Stück urcurmepapier so gebräunt wird, dass sich die braune Farbe erklich erhält, wenn man das Papier auf einem warmen Zieelstein abtrocknen lässt. Zeigt sich diess nicht so, sondern ird die Farbe des Streifens durchaus nicht verändert, oder ellt sich doch die gelbe Farbe bei dem Abtrocknen ganz ieder her, so muss der Kalkzusatz, in Mengen von ½ Loth f den Eimer, nach und nach vermehrt werden, bis die Flüsgkeit in dem angedeuteten Masse auf Curcumepapier wirkt.

Ist diess erreicht, so läuft eine Probe der Flüssigkeit dur
Druckpapier weingelb ab. Ein rauchiges grünliches Anse
der Probe deutet auf Mangel an Kalk. Der Eimer des Sa
tes von frischen Rüben erfordert nicht mehr als 2 Loth Ka
nach und nach steigt aber die erforderte Menge auf 4 Lo
und vielleicht mehr.

Ist die bezeichnete Wirkung des Kalks eingetreten,
bringe man den Inhalt des Kessels sogleich auf ein Setzfa
welches vom Boden an in wachsenden Absätzen der Hö
nach mit 4 Hähnen versehen ist, und überlasse die Flüssigk
der Ruhe. — So weit muss die Arbeit des ersten Tages reiche

Am folgenden Tage zapfe man die Flüssigkeit, vom obe
Hahn anfangend, portionsweise ab, lasse die einzelnen Portione
insofern sie nicht klar sein sollten, zur vollständigen Kläru
durch einen leinenen Spitzbeutel fliesen, und bringe zuletzt d
Satz auf den Beutel.

Die geklärte Flüssigkeit wird wieder in den Kessel g
bracht und rasch eingekocht. Ist etwa ein Viertel verkoc
so prüfe man ihr Verhalten zum Curcumepapier. Ersche
das auf einige Augenblicke eingetauchte Papier beim Herau
ziehen entschieden gebräunt, was gewöhnlich zutrifft, so set
man nach und nach lothweise auf den Eimer so oft Knoche
säure zu, bis eingetauchtes Curcumepapier kaum noch merkli
gebräunt wird, ohne dass jedoch die Flüssigkeit die Eige
schaft gewonnen hat, blaues Lackmuspapier zu röthen, w
auf einen zu grossen Zusatz von Säure deuten würde. U
einem Fehler dieser Art abzuhelfen, der sehr nachtheilige Fo
gen haben würde, rühre man zu der siedenden Flüssigke
theelöffelweise auf 8 Eimer, so oft gelöschten Kalk zu, b
blaues Lackmuspapier nicht mehr roth wird, ohne dass ma
jedoch durch übermässiges Zusetzen von Kalk in den entge
gengesetzten Fehler verfalle, der an einer entschiedenen Brä
nung des Curcumepapiers erkannt wird. Ein gewisser mittler
Zustand ist der beste, und dieser ist daran zu erkennen, da
die Flüssigkeit dabei Curcumepapier nicht merklich bräu
rothes Lackmuspapier aber entschieden blau macht.

Die Flüssigkeit, die jetzt ganz trübe ist, wird fortwähre
gekocht, bis sie auf 1/4 ihrer anfänglichen Masse verkocht i
dann sofort auf ein Setzfass gebracht, welches sich nur d

rch von dem vorigen unterscheidet, dass es kleiner und verältnissmässig enger ist. Nach 12stündiger Ruhe zapfe man e Flüssigkeit nach und nach ab, und seihe sie durch einen ollenen Spitzbeutel, auf den man zuletzt auch den Satz bringt. t das durchgelaufene klar, so hat es das Ansehen des Maga-Weins. Einige Trübheit, die durch wiederholtes Durchihen beseitigt werden könnte, bedarf keiner Berücksichtigung.

Um einen sehr schönen Syrup zu gewinnen, dampfe man e Flüssigkeit in einer flachen Pfanne unter stetem Umrühren, i mässiger Hitze, zu einer dünnen Syrupsconsistenz ab, giesse e in Steintöpfe, in denen man sie acht Tage zum Absetzen r Ruhe überlässt. Der abgegossene dünne Syrup wird bei ssiger Wärme unter Umrühren zur erforderlichen Consistenz racht. — Der erhaltene Syrup ist ohne allen unangenehm Beigeschmack; ist er nach ruhiger Lagerung völlig geärt, so hat er die Farbe des Porterbiers.

Darstellung von Rohzucker.

Zur Darstellung des Zuckers stehen zwei Wege offen. tweder ist der Saft, wie er vom letzten Spitzbeutel ablief, ner einzukochen, oder der Syrup ist einer weiteren Bearung zu unterwerfen.

Im ersten Falle koche man die Flüssigkeit so weit ein, ihr Siedepunct auf 87° steigt, giese sie in Steinschalen , die man an einen kühlen Ort stellt, und rühre sie zuwein mit einem Stabe mässig durch. Ist der richtige Punct der kochung getroffen, so tritt bald während des Erkaltens die dung eines krystallinischen Zuckers ein, die allmählich so tschreitet, dass die ganze Masse die Consistenz eines körgen steifen Breies annimmt. Zeigt die Masse dagegen nach hreren Tagen eine flüssigere Beschaffenheit, so stelle man Schalen entweder so lange in eine Darre, bis eine Probe ch dem Erkalten die erforderte Beschaffenheit zeigt, oder n gebe die Masse wieder auf eine Pfanne, und bringe sie mässigem Feuer unter Umrühren zu der nöthigen Entwässung. — Um einen guten Rohzucker zu erhalten, kommt es sentlich darauf an, dass der durch die letzte Operation genene Brei recht körnig sei. Um diess zu erreichen, muss Umrühren der Masse, sobald als der zur Ausscheidung

des Zuckers erforderte Grad der Concentration eingetreten
mit einiger Vorsicht betrieben werden; denn während ein
mässigtes Rühren die Bildung des körnigen Zuckers sehr
dert, wird durch anhaltendes rasches Rühren das Festwe
des Zuckers so übereilt, dass die Masse plötzlich eine teiga
Consistenz annehmen kann, wodurch die folgende Arbeit,
Trennung des festen Zuckers von der Melasse, unmöglich v

Um diese Trennung zu bewirken, fülle man den körn
Brei in passliche Blumentöpfe, nachdem zuvor deren Böden
nerlich mit Strohgeflecht bedeckt sind, und stelle sie in sch
lichen Untersätzen vorerst an einen kühlen Ort. Hat das
eintretende Abfliessen einer schwarzbraunen zähen Flüssi
nach 8—14 Tagen fast aufgehört, so stampfe man die M
in den Töpfen etwas zusammen und setze sie, in den entl
ten Untersätzen stehend, so lange an einen warmen Ort,
ein eintretendes neues Abfliesen allmählich wieder aufhört.
in den Töpfen hinterbliebene Rohzucker wird auf Blechp
vertheilt und bei mässiger Wärme getrocknet. — Der nun
tige Rohzucker erscheint als ein lehmgelbes, grobkörn
Pulver. Er erhält sich bei gewöhnlicher Aufbewahrung troc
Ein etwas strenger Nebengeschmack begleitet seine Süssig
und möchte seine unmittelbare Verwendung als Süssungsm
in manchen Fällen beschränken.

Um auf dem andern Wege Zucker zu erhalten, setze
den fertigen Syrup in Steinschalen anhaltend einer mäss
Wärme in einer Darre aus, und rühre dabei täglich ei
Mal um. Die nach einiger Zeit eintretende Ausscheidung
körnigem Zucker schreitet allmählich so weit fort, dass
Masse in Töpfe gefüllt und in der angegebenen Weise
handelt werden kann. — Der so erhaltene Zucker ist wen
gefärbt als der vorige und von so reiner Süssigkeit, das
sehr wohl unmittelbar gebraucht werden kann.

Die abgelaufenen braunen Flüssigkeiten stellt man, um
nen Hinterhalt an Zucker zu gewinnen, in flachen Sch
in eine Darre, bis die auf's Neue eintretende und lang
fortschreitende Absonderung von festem Zucker zu Ende
fülle dann den von einer zähen Flüssigkeit umhüllten Zu
in einen Durchschlag und lasse ihn an einem feuchten
stehen, wobei man die Masse dann und wann umarbeitet.

em unter dem Einflusse der Feuchtigkeit der Luft die schmie- ige Flüssigkeit zum Abtröpfeln kommt, gelangt die Masse ach und nach in den Zustand, dass man sie an einem war- ien Orte in einem bedeckten Topfe zum Abtröpfeln hinstel- en kann.

Es scheint, dass man auf eine sehr einfache Art den ohzucker beliebig läutern kann. Ein mit Rohzucker gefüll- er Blumentopf wurde, nachdem die Melasse an einem warmen rte abgelaufen war, feuchter Luft ausgesetzt. Nach vierzehn agen war der Zucker oberflächlich blässer geworden und der opf hatte wieder angefangen zu fliessen. Vierzehn Tage päter war die obere Lage des Zuckers ganz weiss, und die ntfärbung war beträchtlich in die Tiefe gedrungen. — Was ei der gewöhnlichen Deckung der feuchte Thon leistet, wurde ier durch die feuchte Luft bewirkt. Sollte dieses Verfahren ch praktisch erweisen, so würde es den Vortheil gewähren, on Ungeübten befolgt werden zu können. Es wird wahr- heinlich nur nöthig sein, die mit Rohzucker gefüllten Töpfe lange abwechselnd im Keller und an einem warmen Orte fzustellen, bis der gewünschte Grad der Reinigung erreicht ist.

Prüfung des Saftes.

Da bei ungünstiger Cultur auch die besten Rübenarten m an Zucker ausfallen können, so hat man vorläufig die Qua- tät der zu verarbeitenden Rüben zu prüfen. Diess geschieht : In einem Medicinglase schütte man zu ½ Quartier Saft von ischen Rüben ein Quentchen Gips, schüttle die Mischung 10 inuten, und stelle das Glas in siedendes Wasser. Nach ei- r Stunde, wann die Gerinnung erfolgt sein wird, filtrire man rch ungeleimtes Papier, mische dem Durchgelaufenen ½ uentchen Kalk zu, und setze die Mischung in dem gereinig- n Glase wieder eine Stunde in das siedende Wasser. In die ieder filtrirte Flüssigkeit tröpfle man unter Umrühren so nge Knochensäure bis eingetauchtes Curcumepapier eben auf- ört gebräunt zu werden, erhitze die sehr trübe Flüssigkeit n drittes Mal in siedendem Wasser und filtrire endlich wie- er. — Die so geläuterte Flüssigkeit enthält den Zucker des aftes in der ursprünglichen Concentration. Von guten Rü- en ist er nicht gefärbter wie Franzwein, bisweilen viel blässer,

und von angenehm süssem Geschmack. Lässt man davon eine gewogene Menge, etwa 8 Loth, in einer kleinen Schale, die man in die Röhre eines Stubenofens stellt, bis zur Syrupsdicke langsam abdunsten, und den Rückstand, der bisweilen gerührt werden muss, bei ganz gelinder Wärme eintrocknen, so wird man aus der Menge und der Beschaffenheit der trocknen Masse den Werth der Rüben beurtheilen können. Von guten Rüben ist die Masse krystallinisch körnig, ziemlich luftbeständig, nicht sehr gefärbt, bisweilen fast weiss, von angenehmer Süssigkeit, dabei aber oft etwas salzig. Will die Masse dagegen nicht krystallinisch werden, trocknet sie vielmehr gummiartig aus, und schmeckt sie vorwaltend salzig, so sind die Rüben als unbrauchbar zu verwerfen. Zum Syrup sollten nur die besten Rüben verwendet werden, weil alle Nebenbestandtheile des geläuterten Saftes darin enthalten bleiben und auf dessen Güte mehr oder minder Einfluss haben.

Unter vierzehn Rübenproben letzter Ernte, die aus einer Partie schlesischen Samens in verschiedenen Gegenden gezogen waren, waren 2 Proben verwerflich. Der geläuterte Saft der übrigen lieferte 12 bis 16% Zuckermasse, die nach Verschiedenheit der Güte $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes an Zucker enthält. Ein unter 10% fallender Gehalt des Saftes deutet gewöhnlich auf unbrauchbare Beschaffenheit. — Wer mit den Mitteln versehen ist, um das specifische Gewicht des geläuterten Safts bestimmen zu können, wird dadurch ohne weitere Versuche den Gehalt mit ziemlicher Sicherheit angeben können: das Uebergewicht des spec. Gewichts des Saftes giebt durch Multiplication mit 2,5 nahe den procentischen Massen-Gehalt. Fände sich z. B. das spec. Gewicht $= 1{,}048$, so ist der Gehalt $= 0{,}048 \times 2{,}5 = 0{,}12$, also 12%.

Aeltere, verwelkte Rüben, deren Saftgehalt sich während der Aufbewahrung mehr oder minder concentrirt, eignen sich nicht zu vergleichenden Schätzungen.

Zugaben.

Wird eine Auflösung vom reinen Zucker anhaltend der Siedhitze ausgesetzt, so bleibt die Auflösung zwar farblos, der Zucker wird aber dennoch in sofern verändert, dass er mehr oder minder seine Krystallisirbarkeit verliert. Beim Ein-

chen einer Zucker-Auflösung wird diese Umwandlung um
mehr beschleunigt, je höher der Siedpunct der Flüssig-
it steigt.

In einer durch Kalk alkalisch gemachten Zucker-Auflö-
ng erhält sich der Zucker bei der Siedhitze lange unver-
hrt, bei höhern Hitzegraden scheint aber auch hier die Um-
andlung in unkrystallisirbaren Zucker bald einzutreten.

Wird eine schwach angesäuerte Zucker-Auflösung der
dhitze ausgesetzt, so wird der Zucker sehr bald in eine
nig süsse Zuckerart umgeändert, die nach und nach in ge-
bte Producte übergeht.

Der Haupt-Nebenbestandtheil im geklärten Rübensafte ist
e nicht gährungsfähige Substanz, die im wässrigen Wein-
t leicht löslich ist, im Alkohol aber, wie der Zucker selbst,
wenig auflöst, und durch basisch essigsaures Blei nicht
fällt wird. Bei guten Rüben steigt ihre Menge nicht über
% des Massen-Gehalts im Safte.

Der geklärte Saft enthält diese Substanz in einem farblo-
n Zustande, und wenn die Flüssigkeit neutral ist, so erhält
e sich bei der Siedhitze ziemlich ungefärbt. Bei einer An-
esenheit von freiem Kalk geht sie dagegen in gefärbte übel-
hmeckende Producte über. Bei höherem Wärmegrade findet
e Bildung dieser Producte auch dann Statt, wenn die Flüs-
gkeit neutral ist.

Diese Thatsachen sind leitende Puncte für die Bearbeitung
s Rübensaftes.

Demnach wird vor Allem der einzudickende Saft vor
ier Säure zu bewahren sein. Die natürliche Sauerkeit des
ftes, die noch bei der Gipsklärung besteht, hat sich jedoch
ht nachtheilich gezeigt.

Um den Zucker unversehrt zu bewahren, wird die Ab-
mpfung bei möglichst geringer Wärme und, soweit es damit
reinbar ist, möglichst schnell zu betreiben sein.

Um die Bildung färbender und übelschmeckender Producte zu
rhindern, wird die Alkalität der Flüssigkeit so gering als
glich zu machen sein, namentlich bei der Bereitung von
rup, in welchen die Producte sonst eingehen würden. Zur
füllung dieser Bedingungen dient die Versetzung mit Kno-
ensäure, die ein unschädliches und wohlfeiles Mittel ist,

und noch den besondern Vortheil gewährt, dass sie einen Ni derschlag erzeugt, der den natürlichen Farbstoff des Saf zum Theil mitnimmt. Schwefelsäure, Erd- und Metallsal die in gleicher Absicht versucht wurden, leisteten weniger g Dienste. — Um das Ammoniak los zu werden, welches d Saft nach der Kalkklärung enthält, ist vorgeschrieben, Knochensäure nach Verkochung eines Theils der Flüssigk anzuwenden.

Ein sehr guter Saft, der genau nach diesen Grundsätz bearbeitet wurde, lieferte einen vortrefflichen, wenig gefärbt Rohzucker, und eine geringe Menge von wenig gefärbter u nicht unangenehm schmeckender Melasse.

Die Praxis, welche die Forderungen der Oekonomie berücksichtigen hat, wird diesen Grundsätzen zwar nur bis einer gewissen Grenze folgen können, jedoch ohne ihre Gü tigkeit verkennen zu dürfen.

---

2) *Cyankalium als zufälliges Product des Hohofen processes.*

Nach einer Mittheilung von Th. Clark zu Aberdeen *) hat sich in den letzten drei Jahren an den Hohöfen der Cly de-Eisenwerke eine sehr merkwürdige Erscheinung gezeig Es schwitzte nämlich aus den Rissen der mit heisser Luft ge speisten Hohöfen ein Salz in flüssiger Gestalt aus, welch nach dem Erstarren weiss und undurchsichtig wird. D Menge desselben ist bisweilen, besonders nach dem dur grösseren Zusatz von Flussmitteln oder durch Vermehrung d Brennmaterials, die an den Wänden des Ofens sitzenden Schlak ken u. s. w. losgelöst worden sind, sehr gross, so dass m einmal einen ganzen Karren voll davon entfernte. Ein ähnlich Product fand sich auch bei andern schottischen Eisenwerke wo man heisse Luft und rohe Steinkohle anwendet. D Hauptbestandtheil dieses Salzes ist *Cyankalium.* Eine Pro enthielt 53 p. C. Cyankalium, das übrige war kohlensaures K und kohlensaures Natron, eine andere Probe enthielt mehr a ⅔ Cyankalium.

*) Phil. Mag. Mai 1837.

Die Frauen der Arbeiter, welche die alkalischen Eigenschaften des Products kennen gelernt hatten, wollten dasselbe zum Waschen anwenden, eine Anwendung die bei den ftigen Eigenschaften desselben sehr gefährlich werden könnte.

Aehnliche Producte sind vielleicht schon früher vorgekommen, aber für kohlensaure Salze gehalten worden. Deshalb mag er Gang der Untersuchung, durch welche die Entdeckung des Cyankaliums gemacht wurde, hier folgen.

Das Salz löste sich leicht in Wasser auf, die alkalische Lösung wurde unter Anwendung gelinder Wärme mit Salpetersäure gesättigt. Die entwickelten Gase gaben die Gegenwart von Kohlensäure durch ihre Wirkung auf Kalkwasser und die von Blausäure durch den vorwaltenden Geruch zu erkennen. Die neutrale Auflösung gab mit salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silber keinen Niederschlag. Eben so wenig wurde sie verändert von Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium, von Kaliumeisencyanür, von kleesaurem Ammoniak und kohlensaurem Kali. Die Gegenwart von Kalium und Natrium wurde urch Krystallisation eines Theils der Auflösung dargethan. Anfangs erschienen Salpeterkrystalle und gegen das Ende, wo ie Mutterlauge auf ein Uhrglas gebracht wurde, kamen kleine Krystalle von salpetersaurem Natron, die an ihrer Form erennbar waren. Diese Probe ist sehr empfindlich. Indessen urde die Gegenwart des Natrons noch auf andere Weise darethan, und zwar besonders mittelst der bekannten Löthrohrrobe durch die gelbe Färbung der Flamme. Die Menge des atriumsalzes schien nach einem ungefähren Versuche 15 auf 000 der Mischung zu betragen.

Dass das Salz kein Kaliumeisencyanür enthalte, wurde daurch bewiesen, dass die wässrige Auflösung, wenn sie *erst* it Salzsäure und *dann* mit einem Eisenoxydulsalze versetzt urde, keinen blauen Niederschlag gab. Dass es aber Kaumcyanid enthalte, wurde dadurch bewiesen, dass zuerst zur ässrigen Auflösung eine Lösung von Eisenvitriol gesetzt und ann der Niederschlag durch reine Salzsäure aufgelöst wurde, wobei Berlinerblau erschien.

Um die Menge des Cyankaliums zu bestimmen, ergab sich ls die beste Methode diejenige, nach welcher die Menge von Quecksilberoxyd ermittelt wird, welche dadurch auflöslich ge-

macht werden kann. Die einzige Vorsichtsmaassregel ist, dass das Oxyd rein und fein gepulvert sein muss. 12 Gran des Salzes wurden in etwa 1000 Gran Wasser gelöst und mit Oxyd behandelt. Wären diese 12 Gr. reines Cyankalium gewesen, so hätten sie 20 Gr. Quecksilberoxyd auflösen müssen. Sie löste aber in drei Versuchen:

10,77 Gr.	entsprechend	Cyankalium	53,9 %
10,77 Gr.	"	"	53,9 "
10,5 Gr.	"	"	52,5 "

Diess Salz enthielt demnach im Mittel 53,4 p. C. Cyankalium.

Durch vorläufige Versuche war ermittelt worden, dass eine gewisse Menge kohlensaures Kali aus Chlorcalcium immer dieselbe Menge von kohlensaurem Kalk fälle, es mochte derselben Cyankalium beigemischt sein oder nicht. Ich suchte daher die Menge des kohlensauren Kali's auf diese Art zu bestimmen.

50 Gr. des Salzes gaben in 2 Versuchen an kohlensaurem Kalk:

16,5 Gr.	entsprechend	kohlensaurem Kali	45,3 %
16,9 Gr.	"	" "	46,3 "

also kohlensaures Kali im Mittel 45,8 p. C.

Das Gesammtresultat ist also:

Cyankalium	53,4
Kohlensaures Kali	45,8
	99,2
Verlust	0,8.

Zum Beweise, dass das Salz kein kaustisches Alkali enthalte, wurde in eine schwache Auflösung desselben sehr verdünntes salpetersaures Silber eingetröpfelt, der Niederschlag war weiss, so wie aber etwas Aetzkali zugefügt worden war, erschien er graubraun.

---

3) *Wirkung der Knochenkohle auf Eisensalze.*

Die Versuche von Stickel *), über das Vermögen der thierischen Kohle, gewisse Metallauflösungen zu zersetzen und besonders das Eisenoxyd aus Flüssigkeiten abzuscheiden, sind von Anthon **) in Bezug auf die Eisenoxydulsalze geprüft worden.

*) S. d. Journ. Bd. IX, S. 117.

**) Buchn. Repertor. z. Reihe. Bd. IX, S. 47.

Ein Th. schwefelsaures Eisenoxydul mit 40 Th. Wasser und 4 Th. gepulverter, frischgeglühter käuflicher Thierkohle 20 Minuten gekocht zeigte sich noch arsenhaltig. Durch Vermehrung des Kohlenzusatzes und fortgesetztes Sieden konnte die Flüssigkeit gänzlich von Eisen befreit werden, es waren aber 9 Th. Knochenkohle erforderlich, um 1 Th. schwefelsaures Eisenoxydul zu zerstören. Längeres Kochen mit kleinen Mengen von Kohle ersetzte die grössere Menge der Kohle nicht.

Die eisenfrei gemachte Lösung reagirte nicht sauer, die Säure war also an den Kalk gebunden und der Verfasser vermuthete deshalb, dass es wohl überhaupt der Kalk der Knochenkohle sein möge, welcher das Eisensalz zersetzt. In der That vermochte er durch Sieden mit gereinigter Thierkohle (durch Auskochen mit Salzsäure bereitet) keine Entfernung des Eisengehaltes einer Flüssigkeit zu bewirken. Da nun auch von weissgebrannten Knochen eine geringere Menge nöthig ist, als von Knochenkohle, um eine gewisse Quantität schwefelsaures Eisenoxydul zu zersetzen, so hält es der Verfasser ausser Zweifel, dass dem Gehalte der Knochenkohle an kohlensaurem Kalke ihre Wirkung auf Eisensalze zuzuschreiben sei. (Diess stimmt indessen nicht mit den Beobachtungen von Stickel und Andern über die Wirkungen der Holzkohle auf Metallsalze überein).

---

4) *Ueber die Behandlung des Kautschuks bei seiner Anwendung zum Dichtmachen der Leinwand und des Leders*

enthalten die *Mittheilungen des Gewerbe-Vereins f. d. Königr. Hannover* 11. Lieferung folgende Mittheilung vom Dr. du Menil.

Es ist bekannt, dass der Anstrich mit in Terpentinöl aufgelöstem Kautschuk stets klebrig bleibt, wie auch, dass beim Zusatz einer hinlänglichen Menge Weingeist zu jener Auflösung das Kautschuk mit seinen ursprünglichen Eigenschaften, nämlich mit Beibehaltung seiner Federkraft, wieder daraus niederfällt. Da nun das Terpentinöl bei sehr langsamer Verdunstung, z. B. auf einem flachen Gefässe, ein in Weingeist auflösliches Harz zurücklässt, so durfte ich vermuthen, dass vorzüglich dieses die Ursache der fortwährenden Schmierigkeit des in Terpentinöl aufgelösten und vertheilten Kautschuks sei,

ferner dass es nur darauf ankomme, jenes Harz dem Kautsc durch Weingeist zu entziehen, um die mit der Terpenti Auflösung angefüllten Poren eines Körpers (Leder, Leinwa mit reiner Kautschukmasse verstopft zu erhalten.

Zur Bestätigung obiger Vermuthung löste ich zerschni nes Kautschuk in so viel gewöhnlichem Terpentinöl auf, d dadurch eine kaum giessbare Masse entstand, drückte die durch ein loses Seihetuch und bestrich damit ausgespannte Le wand. Letztere wurde sogleich davon durchdrungen, b aber, einige Tage der Luft ausgesetzt, klebrig und schmie an ihrer Oberfläche; ich rollte sie endlich auf, steckte sie einen blechernen Cylinder, füllte diesen mit dem gewöhnlicl Alkohol der Apotheker und brachte letzteren durch Eintaucl des Cylinders in siedendes Wasser zum Kochen. Hiermit f ich nun einige Minuten fort und liess dann das Ganze allmählig kalten. — Die so behandelte Leinwand wurde bald trocken u war nach ein paar Tagen als wasser- und luftdichter St völlig brauchbar. Leder auf gleiche Weise zubereitet verhi sich eben so. Hier muss ich bemerken, dass durch Wiederh lung des Verfahrens sich das Kautschuk in dem Leder o Leinen nach Belieben häufen liess, dass aber dann ein länge Aussetzen dieser Stoffe an die Luft nöthig war.

Der beschriebenen Erfahrung zufolge ist nicht zu b zweifeln, dass man mittelst zweckmässiger Vorrichtung leicht dahin gelangen werde, auch sehr grosse Stücke Le oder Leinwand mit Kautschuk zu beladen und dadurch wass und luftdicht zu machen.

(Der Herr Verf. hat der Direction des Gewerbe-Verei eine kleine Probe Leinwand und eine von Schafleder übersan welche beide nur ein Mal auf die angezeigte Weise mit Ka schuk behandelt sind. Diese Proben sind vollkommen trock und nicht im mindesten klebrig. Nach einer spätern brieflich Mittheilung des Verf. besitzt das aus dem Terpentinöl-Mag (der uneigentlich so genannten Auflösung) durch Weinge niedergeschlagene Kautschuk die Eigenschaft, sich schnell u in jedem Verhältnisse in Schwefeläther aufzulösen, währe das rohe Kautschuk (gewöhnlich) nur aufquillt.

A. d. Red. d. Mitth. d. G. V.)

Mineralogie.

I.

Ueber den Diaspor.

Von

DUFRENOY.

(Im Auszuge aus d. Ann. des mines 3. Ser. T. X. 577.)

er Verf. fand das untersuchte Exemplar als Zoisit bestimmt, welchem es sich aber leicht schon durch seine Unschmelz-keit unterscheiden liess. Der Fundort ist der Ural, in der ıe der Hütte von Sisert, 12 Lieues von Ekaterinenburg. bildet stänglich abgesonderte Massen, die sich in verschie-en Richtungen durchkreuzen wie beim Schörl. Die abge-derten Stücke sind flach. Ausser der Spaltbarkeit in der htung dieser Flächen besitzt der Diaspor Spaltbarkeit nach ei andern Richtungen, die deutlich genug ist, um seine m bestimmen zu können. Es ist ein schiefes rhombisches sma von 127°, dessen Basis unter 100—102° gegen die ticalen Flächen geneigt ist. Die deutlichere dieser Spal-gsrichtungen ist parallel den Flächen des Prisma's, die an-e der Basis. Die leichte Spaltbarkeit bestimmt die Diago-ebene und diese giebt dem ganzen Exemplare das wesent-he Ansehen. Der Glanz ist sehr lebhaft auf der breiten che. Die Farbe der untersuchten Probe ist die des wenig setzten Spatheisensteins, diese Farbe gehört aber nicht m Mineral selbst an, sondern hängt von Eisenoxyd ab, s zwischen den Theilen des Minerals liegt und das man ht mittelst schwacher Salzsäure entfernen kann.

Der sibirische Diaspor ritzt das Glas, er ist aber nich sehr cohärent und lässt sich leicht zum feinsten Pulver zer reiben.

Sein specif. Gewicht ist 3,452. Er erleidet keine Ve änderung durch die Säuren; vor dem Löthrohre ist er vol kommen unschmelzbar; erhitzt man ihn in einer kleinen Röhr so giebt er ziemlich viel Wasser, um dieses aber gänzli auszutreiben, muss man ihn über 300° erhitzen. Ueber dies Temperatur hinaus erhitzt, verändert er sich nicht weiter Stücke von Diaspor, die länger als eine halbe Stunde der Ein wirkung siedender Schwefelsäure ausgesetzt worden waren hatten nicht die geringste Menge Wasser verloren.

Die äussern Charaktere des früher bekannt gewesenen Diaspors sind sehr verschieden von denen des sibirischen Seine Farbe ist perlgrau, er lässt sich leicht nach der Rich tung gekrümmter Flächen spalten und zeigt auch nach andern Richtungen eine Spaltbarkeit, die auf eine rhomboëdrische Gestalt führt. Sein specif. Gewicht ist 4,060, er ritzt das Glas leicht, ist aber sehr spröde.

Analyse. Da der Glühversuch gezeigt hatte, dass das Mineral sehr viel Wasser enthalte, so vermuthete ich, dass es leicht von den gewöhnlichen Reagentien angegriffen wer den würde. Diess war indessen nicht der Fall. Es wurde als feinstes Pulver nach einander mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure gekocht, die erstere entfärbte das Mineral hatte aber nur das Eisen aufgelöst. Auch ein scharfkantiges Stück wurde durch Sieden in Salzsäure nicht abgestumpft sondern verlor blos seine eisengelbe Farbe und wurde glän zend hellgrau dem Tremolit ähnlich. Nach dem Abwaschen und Trocknen enthielt es noch genau 14,60 p. C. Wasser, wie vor dem Versuche.

Es wurden 3 Grammen des gepulverten Minerals mit 12 Gr. Aetzkali geschmolzen. Die Masse wurde vollkomme flüssig und in diesem Zustande eine halbe Stunde erhalten Allein dieser langen Schmelzung ungeachtet, blieb doc nahe $\frac{1}{3}$ der Substanz (0,95 Gr.) unlöslich in Salzsäure un musste demnach aufs Neue der Einwirkung des Aetzka ausgesetzt werden. Nach Vereinigung der Producte beide Versuche wurden Kiselerde, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk un

Magnesia bestimmt. Zur Controlle wurde noch ein zweiter Versuch mit kohlensaurem Baryt angestellt, welcher nach Abich noch besser zum Aufschliessen der thonerdehaltigen Mineralien geeignet sein soll. Es wurden 2 Gr. des Minerals mit 8 Grm. künstlichem kohlensaurem Baryt zur Temperatur der Eisenprobe erhitzt. Die Masse war unvollkommen geschmolzen, zeigte aber in der Mitte krystallinische Textur. Sie löste sich vollkommen in Salzsäure auf. Die Resultate beider Versuche waren:

Wasser	0,436	0,295
Thonerde	2,238	1,465
Kieselerde	0,088	0,055
Eisenoxyd	0,136	0,074
Kalk u. Magnesia	0,050	0,036
Verlust	0,052	0,075
	3,000	2,000.

Das Mittel beider Analysen auf 100 Th. berechnet giebt für den sibirischen Diaspor die Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Wasser	0,1458	0,1295	2
Thonerde	0,7466	0,3487	5
Kieselerde	0,0290		
Eisenoxyd	0,0451		
Kalk u. Magnesia	0,0164		
Verlust	0,0171		

Die Entfärbung des Diaspor durch Salzsäure zeigt, dass das Eisen ihm nicht angehört, dasselbe gilt auch von der Kieselerde, da man kleine quarzige Theilchen in der Masse zerstreut findet. Das Mineral besteht demnach ausschliesslich aus Thonerde und Wasser in dem Atomenverhältniss 2 : 5. Obgleich dieses Verhältniss nicht ganz einfach ist, so muss es doch als richtig angenommen werden, da es auch fast genau mit der Analyse von Children übereinstimmt, wenn man die 8 p. C. Eisenoxyd abrechnet, die er gefunden hat. Dieses Eisen scheint nur von zersetztem Schwefelkies herzurühren, welcher braune Flecken im alten Diaspor bildet. Die folgende Analyse, welche ich mit dem ältern Diaspor angestellt habe, bestätigt diese Vermuthung.

Nachdem ich mich versichert hatte, dass das Miner keine Veränderung, selbst im Wassergehalte, durch Behand lung mit siedender Schwefelsäure erleide, schmolz i 1,315 Grm. mit kohlensaurem Baryt; die verglaste Masse m Salzsäure aufgenommen und vom Baryt befreit, gab:

		in 100 Th.	Sauerstoff.	Verhältnis
Wasser	0,199	0,1513	13,44	2
Thonerde	1,038	0,7893	36,86	5
Kieselerde	0,017	0,0139		
Eisenoxyd	0,007	0,0052		
Kalk	0,026	0,0198		
Verlust	0,028	0,0214		
	1315	1000.		

Diese atomistische Zusammensetzung ist fast identisch mit der des sibirischen Minerals, es ergiebt sich daraus, das der Sauerstoff des Wassers sich zu dem der Thonerde, in Diaspor wie 2: 5 erhält.

II.

Ueber den Gedrit, eine neue Mineralspecies.

Von

Dufrenoy.

(Im Auszuge aus d. Ann. d. mines 3 Ser. T. X. 582.)

Dieses Mineral ist vom Vicomte d'Archiac in de Thale von Heas bei Gèdre entdeckt worden. Er fand es a Geschiebe und man kennt demnach seine Lagerstätte nich es muss sich aber anstehend in dem älteren Gebirge finde welches dieses Thal der Pyrenäen bildet. Der Gedrit bild krystallinische Massen von fasriger etwas blättriger Textu ähnlich gewissen Amphibolen. Er besitzt nicht hinläglic deutliche Spaltbarkeit, um seine Krystallform bestimmen z können. Seine Farbe ist nelkenbraun und er besitzt eine sehr schwachen halbmetallischen Glanz. Er ritzt das Gl sehr schwer und wird vom Quarz geritzt. Unter dem Pisti zerdrückt er sich sehr leicht und giebt ein braungelbes Pul

ver. Er ist zähe und nimmt Eindrücke vom Hammer an. Sein specif. Gewicht ist 3,260.

Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu einem schwarzen etwas schlackigen Email. Bei Zusatz von Borax giebt er ein sehr tiefgrünes, fast schwarzes Glas. Die äusseren Charaktere des Gedrits nähern sich sehr denen des schwedischen Anthophyllits.

Da der Gedrit von Säuren nicht angegriffen wird, so wurden zum Behufe der Analyse 2,535 Grm. mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Salzsäure behandelt, worin sie sich vollkommen auflöste, die Auflösung zur Trockne abgeraucht und dann die Kieselerde und die übrigen Bestandtheile bestimmt. Ein Versuch zur Bestimmung des Wassergehalts hatte 0,2301 Wasser gegeben. Das Resultat der Analyse war:

		in 100 Th.	Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselerde	0,984	38,811	20,22	10
Thonerde	0,237	9,309	4,29	2
Eisenoxydul	1,162	45,834	10,44	5
Magnesia	0,104	4,130	1,60	1
Kalk	0,017	0,666	0,19	
Wasser	---	2,301	2,04	1
	2,504	101,051		

Es ergiebt sich hieraus, das der Sauerstoff der Basen mit 3 At. Sauerstoff das Doppelte vom Sauerstoffgehalte der einatomigen Basen beträgt. Dieses Verhältniss würde zu einer sehr einfachen Formel führen, wenn man die Kieselerde und Thonerde als isomorph betrachten dürfte. Die Formel wird aber auch noch sehr einfach, wenn man die Kieselerde mit dem Eisenoxydul und die Thonerde mit der Magnesia verbindet. Sie ist dann $5f\ S_2 + M\ A_2 + Aq$.

Die Zusammensetzung des Gedrits unterscheidet sich hiernach wesentlich von der aller bekannten Mineralien; am nächsten nähert sie sich der einer von L. Gmelin untersuchten Bronzitvarietät $2\ M\ S_2 + (f\ c)\ S_2$. Dieses Bronzit enthält aber weder Thonerde noch Wasser, und die Menge der Thonerde im Gedrit ist zu gross, als dass man sie vernachlässigen könnte. Aus diesem Grunde hat der Verf. das Mi-

neral, obwohl seine Krystallform noch nicht zu bestim
war, für neu gehalten und ihm den Namen nach seinem F
orte gegeben.

III.

Ueber das zink- und kupferhaltige vanadinsaure

Von

A. Damour.

(Ann. des mines 3 Ser. T. XI. 161.)

Dieses Mineral, dessen Fundort mir nicht bekannt bildet kleine warzenförmige Massen, die auf einem zerfre nen eisenschüssigen Quarz aufsitzen. Seine Farbe ist br lichgelb an der Oberfläche. Auf dem Bruche ist es kelgrün, die Theile, welche der Gangart zunächst lie aber sind ziegelroth. Das Pulver ist blassgelb, der B glänzend, das Mineral ritzt den Kalkspath. Auf Kohle dem Löthrohre erhitzt schmilzt es unter Blasenwerfen verwandelt sich in eine Schlacke, die an der Oberfläche Graphit aussieht. Wird diese Schlacke in einem Achatm zerrieben, so giebt sie ein graues Pulver und dehnbare tallische Plättchen. In einem verschlossenen Röhrchen er giebt es Wasser und verliert ungefähr 4 p. C. seines wichts. Nach dem Erhitzen zeigen die rothen Bruchst eine braune Farbe und die grünen sind blässer gewo Auf der Capelle mit Borax geschmolzen giebt es im ductionsfeuer ein grünes mit Braun gemischtes Glas, un Oxydationsfeuer ein orangefarbnes Glas. Mit Phospho giebt es im Reductionsfeuer ein schön grünes Glas, da Oxydationsfeuer orangegelb wird. Das letztere Verhalten mich die Gegenwart des Vanadin vermuthen.

Zur quantitativen Analyse bediente ich mich des fol den Verfahrens:

Ein Gramm des Minerals feingepulvert wurde im Pl tiegel mit dem 4fachen seines Gewichts doppeltschwefelsa Kalis geschmolzen. Die geschmolzene Masse war nach

kalten dunkelziegelroth, bei Behandlung mit siedendem Wasser hinterliess sie eine reichliche Menge schwefelsaures Bleioxyd. Die filtrirte Flüssigkeit war blassblau. Nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure wurde sie mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand eine geringe Menge eines ockigen dunkelbraunen Niederschlags, der vor dem Löthrohre als Schwefelkupfer mit etwas Schwefelblei erkannt wurde. Die Flüssigkeit schien nach Abscheidung dieses Niederschlags noch dunkler blau geworden zu sein, als sie vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff gewesen war. Als sie darauf mit Ammoniak gesättigt und mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt worden war, ntstand ein häufiger Niederschlag von der Farbe der Weinhefe nd die überstehende Flüssigkeit wurde schön roth. Durch Digestion des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak wurde dessen Volumen etwas vermindert, er wurde sodann abfiltrirt und getrocknet. Die rothe vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Salzsäure sauer gemacht; entstand ein brauner flockiger Niederschlag der später hwarz erschien. Geröstet und mit Reagentien geprüft zeigte alle Eigenschaften des Vanadinoxydes.

Es blieb nun noch der Niederschlag zu untersuchen, r durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstanden war. u dem Ende wurde er mit kohlensaurem Kali und etwas Salpeter auf Platinblech geschmolzen, die geschmolzene Masse it Wasser behandelt und filtrirt, um den unlöslichen Theil bzusondern. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt vanadinsaures Kali mit dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Kali. Der auf dem Filter gesammelte unlösliche Niederschlag wurde, noch feucht, in Salzsäure gelöst. Die Lösung mit etwas Ammoniak gesättigt gab einen flockigen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak wieder löste.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak gab in der klaren Flüssigkeit einen voluminösen weissen Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit sehr zusammensetzte. Dieser Niederschlag zeigt sich bei der Prüfung aus Schwefelzink bestehend.

Wurde das Mineral in Salpetersäure aufgelöst, so liess

die Lösung mit salpetersaurem Silber die Gegenwart von Cl erkennen.

Die quantitative Analyse gab:

Chlor	0,02265
Vanadinsäure	0,15860
Bleioxyd	0,70860
Zinkoxyd	0,06345
Kupferoxyd	0,02960
Wasser	0,03800
	1,02090.

Es findet hier eine Gewichtsvermehrung Statt. Man k sie aber vermindern, wenn man das Resultat folgendermaas darstellt:

		Sauerstoff.
Chlor	0,02265 }	
Blei	0,06624 }	
Vanadinsäure	0,15860 —	0,041163
Bleioxyd	0,63725 —	0,045695
Zinkoxyd	0,06345 —	0,012507
Kupferoxyd	0,02960 —	0,005976
Wasser	0,03800 —	0,033777
	1,01579.	

IV.

Ueber den Ozokerit von Zietrisika in der Molda

Von

J. Malaguti.

(Im Auszuge aus d. Ann. d. chim. Decbr. 1836.)

Hr. A. Brogniart beauftragte mich mit der Unte ehung, ob das fossile Wachs von Zietrisika identisch sei dem, welches 1833 von Magnus und 1836 von Schro untersucht worden ist.

Aus der blossen Analyse des Minerals würde ich s vollkommene Uebereinstimmung mit diesem letztern h schliessen können, indessen nöthigten mich einige auffall

Verschiedenheiten in den wesentlichsten Charakteren, als Dichtigkeit, Schmelz- und Siedepunct, in meinen Schlüssen vorsichtig zu sein. Zur Erklärung dieser Verschiedenheiten unternahm ich eine fernere Prüfung des mir überlassenen Stücks und fand dabei einige bemerkenswerthe Thatsachen.

Magnus untersuchte ein Stück des fossilen Wachses, welches Meyer von Bucharest der Versammlung der Naturforscher zu Breslau vorgelegt hatte. Er fand, dass seine Zusammensetzung sich sehr der des ölbildenden Gases nähere, denn man fand es zusammengesetzt aus 13,15 Wasserstoff, 85,75 Kohlenstoff und überzeugte sich, dass es trotz seiner anscheinenden Gleichförmigkeit ein Gemenge mehrerer Substanzen sein müsse.

Schrotfer beschränkte sich in chemischer Beziehung darauf, das fossile Wachs zu analysiren und seine Destillationsproducte zu beobachten. Er fand, dass es bei der Destillation ein Oel giebt, dass anfangs hell, dann dunkelgelb erscheint und zu einer schmuzig braunen, etwas fettigen Masse von unangenehmem dem Holztheer ähnlichem Geruche erstarrt. Die physischen Eigenschaften hat er sehr genau beobachtet; er entdeckte den Dichroismus, den das fossile Wachs theils in Masse, theils in seinen Auflösungen zeigt; er bestimmte das spec. G. auf 0,953 bei 15°, den Schmelzpunct auf etwa 62°, und den Siedepunct in verschlossenen Gefässen etwa auf 210°.

Der Ozokerit von Zietrisika ist blättrig, zeigt einen muschligen Bruch und Perlmutterglanz. In dicken Stücken ist er mit rothbrauner Farbe durchscheinend, der Reflex ist grünlich, mit gelben Flecken von einzelnen losgelösten Theilchen. In dünnen Lagen hat er eine braune oder gelbbraune Farbe. Betrachtet man ein kleines Bruchstück genau, so findet man daran viele kleine dunklere Puncte. Die Consistenz ist etwas härter als die des Bienenwachses; er besitzt einen schwachen Steinölgeruch. Beim Reiben beschmuzt er die Finger, wie ein Harz. Im Mörser zerrieben wird er positiv elektrisch und entwickelt einen der succotrinischen Aloë ähnlichen Geruch. An der Lichtflamme schmilzt er, ohne sich zu entzünden; auf einem Platinblech über der Spirituslampe erhitzt brennt er mit ruhiger wenig rauchender Flamme und hinterlässt einen

kohligen Rückstand der bei fortgesetztem Erhitzen vollständig verschwindet. Er ist sehr löslich in Alkohol und siedendem Aether, sehr löslich in Terpentinöl, Steinöl und den fetten Oelen. Bienenwachs mit dem Ozokerit zusammengeschmolzen giebt eine gleichförmige durchsichtige Flüssigkeit. Mit Carauba-Wachs aber bleibt das Gemisch trübe. Er ist vollkommen indifferent gegen die Einwirkung der Alkalien und des flüssigen Chlors. Ein Strom von trocknem Chlor aber erweicht ihn und macht ihn vollkommen löslich in kaltem Aether. Siedende Salpetersäure greift ihn etwas an, denn während des Siedens entwickelten sich rothe Dämpfe, indessen scheint das Wachs dadurch kaum eine Veränderung erlitten zu haben. Kalte Schwefelsäure wirkt nicht darauf, in der Hitze schwärzt sich das Gemenge. Es entwickelt sich schwefliche Säure, es entsteht Kohle und die Schwefelsäure enthält eine Substanz aufgelöst, die man in Gestalt schwarzer Flocken durch Zusatz von Wasser daraus fällen kann. Wird der kohlige Rückstand gewaschen, getrocknet und mit siedendem Aether behandelt, so giebt er beim Erkalten eine sehr weisse flockige Substanz, die sehr wenig in Alkohol löslich ist, und bei 72° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten das Ansehen von Bienenwachs annimmt. Erhitzt man diese Substanz in einem offnen Gefässe, so verbreitet sie einen Rauch, der sich durch einen flammenden Körper entzünden lässt und brennt dann mit einer blauen Flamme, die später gelb und russend wird. (Aus Mangel an dem nöthigen Material unterliess der Vf. die weitere Untersuchung.)

Der Schmelzpunct des Ozokerits von Zietrisika liegt bei 84°, der Siedepunct bei 300°, sein spec. Gew. ist 0,946 bei 20,5°. Bei der Destillation giebt er ein hellgelbes Oel, das in dem Maasse als die Destillation vorschreitet, dunkler wird und zu einer mehr oder weniger dichten fettig anzufühlenden, stinkenden Substanz erstarrt. Während der Destillation verbreitet sich ein empyreumatischer Geruch und es entsteht eine gewisse Menge Gas. Der Rückstand in der Retorte schwärzt sich, seine Flüssigkeit nimmt allmählig ab und es bleibt zuletzt ein kohliger Rückstand.

Man sieht hieraus, das das fossile Wachs von Zietrisika

dadurch von dem sich unterscheidet, welches Magnus suchte, dass sein Schmelzpunct etwas höher gefunden le; eine Verschiedenheit, die natürlich nicht in Betracht nen kann.

Das von Schrotfer untersuchte Erdwachs dagegen weit beträchtlichere Verschiedenheiten, denn es hatte spec. Gew. von 0,953 bei 15°, schmolz bei etwa 62°, kochte 110° und löste sich in Aether auf. Bei dem Erdwachs Zietrisika dagegen fand ich das spec. Gew. zu 0,946 bei 20°, Schmelzpunct bei 84°, den Siedepunct bei 300°, und zuh war dasselbe fast unlöslich in Aether.

Um die Vergleichung vollständig zu machen wurde die yse des Erdwachses von Zietrisika mit Kupferoxyd anellt. Erst nach zwei misslungenen Versuchen gelang es, Schwierigkeiten zu besiegen, welche diese Analyse dar- Sie gelang endlich, als ich eine zwanzig Zoll lange röhre anwandte, die auf 1/3 ihrer ganzen Länge mit dem er von oxydirten Kupferspänen gefüllt war, welches ich dem Erdwachs gemengt hatte, dessen Quantität nie 0,3 überstieg. Der übrige Theil der Röhre enthielt ein Gege von gleichen Theilen gerösteter Kupferspäne und Kupxyd, das aus salpetersaurem Salze erhalten war. Um hygroskopische Wasser zu entfernen wurde die Röhre derholt bei 120° ausgepumpt. Die Verbrennung wurde ich so langsam geleitet, dass sie jedes Mal 2½ Stunden erte.

0,212 Gr. gaben:

0,661	Kohlensäure	=	86,21	Kohlenstoff.
0,262	Wasser	=	13,71	Wasserstoff.
			99,92	

0,289 Gr. gaben:

0,901	Kohlensäure	=	86,20	Kohlenstoff.
0,369	Wasser	=	14,16	Wasserstoff.
			100,36	

0,300 Gr. gaben:

0,931	Kohlensäure	=	85,80	Kohlenstoff.
0,371	Wasser	=	13,98	Wasserstoff.
			99,78.	

Mittel:

Kohlenstoff	86,07
Wasserstoff	13,95
	100,02.

Diese Zusammensetzung nähert sich sehr der von Magn gefundenen und stimmt mit dem Resultate von Schrot völlig überein.

Der Ozokerit wird zwar vom Alkohol nur wenig, a doch merklich angegriffen, und ich habe die Behandlung Alkohol versucht, um den darin löslichen Theil mit dem u löslichen zu vergleichen.

Ein Antheil des zerriebenen Minerals wurde mit Theilen siedenden Alkohols von 0,814 spec. Gew. behandelt. B Erkalten bildete sich ein weisser, flockiger, nicht krystalli scher Niederschlag. Getrocknet und geschmolzen besass d selbe eine minder dunkle Farbe als der geschmolzene O kerit, er schmolz bei 75° und sein spec. Gew. war bei 20° = 0,8

Eine zweite Behandlung mit Alkohol gab einen weis minder häufigen Niederschlag, der geschmolzen ein we dunkler erschien als der erste, bei 78° schmolz und ein s G. von 0,850 bei 20° hatte.

Diese Erhöhung des Schmelzpunctes und des spec. wichts führte mich auf die Vermuthung, dass der Ozok ein Gemenge verschiedener Substanzen von ungleicher L lichkeit in Alkohol sei. Ich hielt es also für nöthig, Behandlung mit Alkohol fortzusetzen bis das Product der Rückstand gleichen Schmelzpunct und gleiche Di zeigten.

Erst bei der vierzehnten Behandlung trat diese Glei heit ein, der Schmelzpunct war bei 90°, die Dichte 17,5° = 0,957 und der Siedepunct bei 300°.

Der geschmolzene Rückstand war vollkommen geruc und viel dunkler als das Product, das goldgelb und viel ler war. Ich nenne den Rückstand *braunen Ozokerit* das Product des Alkoholauszugs *gelben Ozokerit*.

Die Zusammensetzung des braunen Ozokerits ist fast nämliche als die des natürlichen.

1) Substanz: 0,301 Gr.

Kohlensäure	936	=	Kohlenstoff	85,98
Wasser	383	=	Wasserstoff	14,12
				100,10.

2) Substanz: 0,285 Gr.

Kohlensäure	884	=	Kohlenstoff	85,76
Wasser	363	=	Wasserstoff	14,13
				99,89.

Da der gelbe Ozokerit offenbar ein Gemenge ist, so hielt ich es für überflüssig, ihn zu analysiren.

Diese Versuche führen zu einigen Vermuthungen über die Verschiedenheit zwischen dem von Schrotfer untersuchten fossilen Wachs und dem von Zietrisika. Die Behandlung mit Alkohol hat dargethan, dass zwei oder mehrere Substanzen von ungleicher Dichte und ungleicher Schmelzbarkeit im Ozokerit enthalten sind. Andererseits hat die Elementaranalyse des Ozokerits und eines seiner Bestandtheile (des braunen Ozokerits) gezeigt, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen, welche den Ozokerit bilden, dieselbe ist. Nimmt man also an, dass diese verschiedenen Substanzen sich in veränderlichen Proportionen mengen können, so erklärt es sich, wie verschiedene Arten des Minerals bei grossen Abweichungen in ihrem Schmelzpuncte und ihrem specif. Gewichte doch gleiche Zusammensetzung haben können.

Das Verhalten des Ozokerits gegen verschiedene mächtige Agentien, wie die Alkalien, Säuren, Chlor u. s. w., liess mich glauben, dass das einzige Mittel, unsere Kenntniss dieses Minerals zu vermehren, darin bestehen werde, dasselbe den Wirkungen der Wärme auszusetzen und die entstehenden Producte zu untersuchen.

Ich unterwarf den Ozokerit der Destillation in etwa neun Zoll langen am verschlossenen Ende zu Kugeln ausgeblasenen Röhren, die bei $\frac{1}{3}$ ihrer Länge unter einen spitzen Winkel gebogen waren. Ich zog diese den gewöhnlichen Retorten vor, denn die Entfernung des Bodens von der Biegung des Halses ist bei diesen so klein, dass, aller Sorgfalt ungeachtet, immer ein Theil des Ozokerits unzersetzt überdestillirt.

Der Apparat wurde mit einer Spirituslampe so geheizt, da ein gleichmässiges ruhiges Sieden Statt fand. Die Destill tionsproducte sind gasförmige, flüssige und feste Substanz 100 Theile Ozokerit gaben etwa:

Gase	10,34
Oelige Flüssigkeit	74,01
Feste krystallinische Substanz	12,55
Kohliger Rückstand	3,10
	100,00.

Diese Resultate sind jedoch nicht constant, einmal erhie ich unter ganz gleichen Umständen nur 10% krystallinisch Sublimat. Nimmt man dazu, dass der gelbe Ozokerit imm bei der Destillation mehr Oel giebt als der braune, so wir es sehr wahrscheinlich, dass der natürliche ein Gemeng beider sei.

Betrachtet man das Oel im Momente des Erstarrens m der Loupe, so findet man eine Menge Schüppchen, die i der Flüssigkeit umherschwimmen und an welche sich ande ansetzen, bis endlich die Flüssigkeit ganz verschwindet.

Presst man das erstarrte Oel zwischen Löschpapier, s saugt sich das Flüssige ein und es bleibt die krystallinisch Substanz mit Perlmutterglanz zurück. Das Oel lässt sich au dem Papier mittelst Aether ausziehen.

Ich zog indessen folgendes Verfahren vor, um zur voll- ständigen Abscheidung eines der Bestandtheile der Destilla- tionsproducte zu gelangen. Man bringt das Destillationspro- duct in ein Gefäss, das sich genau verschliessen lässt, giess einen Ueberschuss von Schwefeläther hinzu, verschliesst di Flasche und lässt sie 24 Stunden stehen. Was dann unauf gelöst bleibt, sammelt man auf einem Filter und giesst e zwischen Löschpapier aus. Ich nenne diese Substanz *un reines Wachs des Ozokerits.*

Man destillirt die Hälfte vom Volumen des abfiltrirte Aethers ab und überlässt den Rest der freiwilligen Verdun stung. Es bildet sich sehr bald ein Absatz von unreine Wachs, den man abfiltrirt, die Flüssigkeit nimmt dabei da Ansehen eines durchsichtigen, tief dunkelbraunen Oeles a das ich *Oel des Ozokerits* nennen will.

Dieses Oel des Ozokerits erscheint rothbraun im durch

lenden, und lauchgrün im auffallenden Lichte; es ist stin-
nd, verliert aber einen grossen Theil seines Geruches,
enn es der Luft ausgesetzt wird. Es brennt mit einer
ssenden Flamme, welche weiss und rein wird, wenn man
s Oel an einem kreisförmigen Dochte und unter einem Zug-
ihre brennen lässt, das aber grösser und weiter sein muss
ls bei den gewöhnlichen Lampen. Wird dieses Oel einer
Temperatur von $+8-12^{0}$ ausgesetzt, so erstarrt es zu einer
Masse, die mit einer Menge glänzender Blätter von Paraffin
durchwebt ist. Durch Alkohol oder besser durch Schwefel-
säure kann man beträchtliche Mengen dieser Substanz daraus
absondern. Etwas Schwefelsäure in das Oel des Ozokerits
gebracht entfärbt dasselbe, indem sie selbst eine dunkelrothe
Färbung annimmt. Das entfärbte Oel, welches auf der Schwe-
felsäure schwimmt, lässt Blätter von Paraffin fallen, selbst
bei der gewöhnlichen Temperatur von $16-18^{0}$. Die Auf-
lösungen dieses Oels in Alkohol oder Aether sind roth im
durchfallenden, und lauchgrün im auffallenden Lichte. Wahr-
scheinlich findet sich in diesem Oele die Substanz, welche
die Ursache des Dichroismus des Ozokerits ist. Wird es der
Destillation unterworfen, so giebt es zuerst eine ölige durch-
sichtige strohgelbe Flüssigkeit; je weiter die Destillation vor-
schreitet, um so mehr färbt sich die übergehende Flüssigkeit,
sie wird dabei weniger durchsichtig und reicher an Paraffin,
endlich geht sie roth über, begleitet von weissen Dämpfen
von Paraffin. Die destillirte und vom Paraffin durch Gefrie-
ren getrennte und durch Schwefelsäure entfärbte Flüssigkeit
brennt mit einer glänzenden sehr weissen Flamme. Nach
diesen Beobachtungen ist es klar, dass das Oel des Ozokerits
eine sehr grosse Analogie mit dem Oele hat, welches die
bituminösen Schiefer geben und es erhellt, dass es aus meh-
reren brenzlichen Substanzen, besonders aus Paraffin besteht.

Das *unreine Wachs des Ozokerits*, wie man es nach der
Behandlung des Destillationsproducts mit Aether erhält, ist
schmuzig weiss, perlmutterglänzend, fettig anzufühlen, riecht
empyreumatisch, schmilzt zu einer etwas röthlichen Flüssig-
keit zwischen $75-77^{0}$ und destillirt über 300^{0} wie der
Ozokerit selbst, indem er ein erstarrendes Oel und Gas liefert,
während ein kohliger Rückstand bleibt. Wenn man das fest-

gewordene Oel mit Aether behandelt, wie das von der Destillation des natürlichen Ozokerits, so erhält man ein noch weisseres geruchloses Wachs, das bei 62° zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit schmilzt. Wiederholt man nach einander die Destillation und Behandlung mit Aether, so erhält man ein Wachs, dessen Schmelzpunct und specif. Gewicht sich gleich bleiben, obwohl die wiederholten Destillationen immer von einer theilweisen Zersetzung begleitet sind. Ich werde mich daher vorzugsweise mit dieser Substanz (reines Wachs des Ozokerits) beschäftigen, denn das Gleichbleiben der wesentlichsten Charaktere (des Schmelzpunctes und des spec. Gewichtes), so wie die Krystallisirbarkeit lassen mich glauben, dass dieser Körper eine eigenthümliche Substanz sei.

Das *reine Wachs des Ozokerits* ist weiss, perlmutterglänzend, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 56—57° zu einer farblosen Flüssigkeit, die zur halbdurchsichtigen im Bruche fasrigen und dem Wallrath in der Consistenz ähnlichen Masse erstarrt. Sein spec. Gew. ist bei 17° = 0,904, es ist wenig löslich in kaltem Aether, sehr löslich in siedendem, aus welchem es beim Erkalten in gestaltlosen Flocken niederfällt, es ist in der Wärme löslich in absolutem Alkohol. Diese Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche zwischen Löschpapier ausgepresst, eine Lage darstellt, die aus so lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen besteht, dass man sie für mattes Silber halten könnte; sie destillirt bei etwa 300° und zersetzt sich dabei zum Theil in kohlige brennbare Gase, in paraffinhaltiges Oel und in Kohle. Durch Pressen und Behandlung mit Aether von anhängendem Oel befreit, besitzt sie dieselben Eigenschaften wie vor der Destillation. Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Körpers:

1) Substanz 0,201 Gr.

Kohlensäure	809	= Kohlenstoff	85,70
Wasser	334	= Wasserstoff	14,20
			99,90.

2) Substanz 0,303 Gr.

Kohlensäure	942	= Kohlenstoff	85,96
Wasser	392	= Wasserstoff	14,36
			100,22.

Berechnung:

Kohlenstoff	85,96	= C	38,218
Wasserstoff	14,04	= H	6,239
	100,00.		

Die Zusammensetzung ist also die nämliche wie die des raffins, des ölbildenden Gases, der persischen Naphtha u. s. w.

Die Vermuthung liegt sehr nahe, dass diese Substanz ichts als unreines Paraffin sei, aus Mangel an Material nnte dieselbe indessen nicht näher geprüft werden und deshalb ill ich den angenommenen Namen für diese Substanz einst-eilen beibehalten. Jedoch gestehe ich, dass ich das Wachs s Ozokerits wirklich für einen eigenthümlichen und vom araffin verschiedenen Körper halte, denn ich destillirte in 2 ersuchen 50 Gr. Ozokerit und erhielt jedes Mal eine feste ubstanz, welche nach einigen Behandlungen Eigenschaften nahm, die sich nicht weiter veränderten, endlich war auch s Resultat der beiden mit Producten von verschiedenen rsuchen angestellten Analysen vollkommen übereinstimmend. e Lösung der Frage kann nur durch Chemiker erfolgen, nen grössere Quantitäten des Minerals zu Gebote stehen. s Verhalten des reinen Wachses des Ozokerits lässt mich uben, dass es der reine Ozokerit, von allen Beimengungen reit, sei. Denn in der That, wenn man von einigen ge-ten und stinkenden Producten absieht, die man bei der stillation des natürlichen Ozokerits erhält (die man übri-s nicht erhalten würde, wenn man die Destillation bei er gewissen Periode abbräche), so findet man keine Ver-hiedenheiten zwischen den pyrogenen Producten des Ozo-rits und seines reinen Wachses. Um darüber in Gewiss-eit zu kommen, müsste man das reine Wachs ohne Anwen-dung erhöhter Temperatur isoliren können.

Allen diesen Thatsachen zufolge scheint es gewiss, dass er Ozokerit ein veränderliches Gemenge verschiedener bitu-minöser Substanzen sei, die keinen Sauerstoff enthalten und ie nämliche Elementarzusammensetzung haben, wie der Dop-elt-Kohlenwasserstoff. Auch scheint es, dass dieser Verän-derlichkeit in dem Gemenge die Verschiedenheiten zugeschrie-en werden müssen, die an verschiedenen Arten des Ozokerits eobachtet worden sind.

Der Ozokerit ist für den Chemiker sehr interessan er ein Mittel gewährt, sich Paraffin leicht und in rei Menge zu verschaffen, und weil er einen mit dem I isomerischen Körper zu enthalten scheint, durch desse dium unsere Kenntniss des Kohlenwasserstoffs vermehrt dürfte. Wenn man den Ozokerit in grösseren Mengen sollte, so würde er der Industrie grosse Vortheile da Man könnte ihn destilliren und das Destillat in leinene ken auspressen, um das Oel abzusondern, das zur leuchtung dienen könnte. Der Rückstand würde nach maliger Destillation, wiederholtem Auspressen und W mit Chlorwasser so weiss und geruchlos werden als Bienenwachs.

V.

Ueber Mischung und Ursprung der Porcellane

Von

H. Boase.

(Im Auszuge aus Lond. and Edinb. phil. Magaz. Mai 18

Die interessante Abhandlung Berthier's über de lin*), deren Endresultate mir nicht ganz genügend sc veranlassen mich einige Bemerkungen und Versuche üb Kaolin von Cornwall mitzutheilen, um dadurch die Aufmerksamkeit auf dieses so merkwürdige als com Problem der geologischen Chemie zu lenken.

Berthier beginnt mit der Bemerkung, dass er b legenheit einer früheren Analyse den Kaolin von L zusammengesetzt gefunden habe aus:

Kieselerde	46,8
Thonerde	37,3
Kali	2,5
Wasser	13,0
	99,6.

Die Gegenwart des Alkali schreibt er der Beim von unzersetztem Feldspath zu und nach Abrechnu

*) D. J. Bd. X, S. 28.

sem betrachtet er den übrigen plastischen Thon als ein onsilikat, das er durch die Formel AS + Aq repräsentirt, selbe welche Forchhammer für den Porcellanthon von rnholm gegeben hat. Bei einer neuen Versuchsreihe id jedoch Berthier in den Porcellanthonen von verschieden Orten beträchtliche Mengen von Talkerde, wie folgende alysen der reinen thonigen Theile zeigen, die durch eine rgängige Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge von i beigemengten Substanzen befreit waren.

	Limoges	Pamiers	Ellnbogen	Departement de l'Allier.
selerde	43,05	45,0	61,4	56,0
onerde	40,00	38,0	23,2	37,0
lkerde	2,89	1,2	0,5	viel
sser	14,06	11,7	13,8	12,3
	100,0	95,9	98,9	

Die untersuchten Kaolinproben scheinen nicht gut zubeet gewesen zu sein, mit Ausnahme der ersten, und selbst Kaolin von Limoges kann nicht mit dem von Cornwall glichen werden, da er 20—25 p. C. eines unzersetzten ierals enthält, während die grösste Menge von diesem, lche ich in Exemplaren von Cornwall fand, nur 10—8,5 p. C. rug.

Die Substanzen, welche Berthier vom Kaolin abschied, ren Körner von Quarz und kleine weisse oder gelblichisse Schüppchen von perlmutterähnlichem Aussehen. Die ammensetzung des schuppigen Minerals bestimmt er zu:

	Limoges	Pamiers	Berechnung.
Kieselerde	65,9	59,2	67,7
Thonerde	20,8	25,2	19,1
Kali	7,5	—	9,8
Natron	—	8,9	—
Magnesia	2,8	0,5	3,4
Kalk	—	1,9	—
Wasser	1,0	3,2	—
	98	98,9	100.

Berthier betrachtet dieses Mineral als eine besondere von Feldspath, durch dessen Zersetzung die Porcellane entstanden sei. Er hat auf diesen Gegenstand viele

Mühe verwendet und sucht, auf obige Analysen gestützt atomistische Zusammensetzung dieses Feldspathes zu bes men. Ich glaube jedoch, dass er sich dabei geirrt hat, das unzersetzte Mineral, welches ich aus dem Kaolin Cornwall abgesondert habe, ist entschieden eine Art Talk, in ausserordentlich feiner Zertheilung und sein Ans unter der Loupe stimmt vollkommen mit Berthier's Besch bung überein. Dieses Mineral kommt in grosser Meng dem talkhaltigen Granit oder *Protogyn* vor, durch de Verwitterung die Lager von Porcellanthon entstehen, es e det aber selbst hierbei keine Veränderung und bleibt in Thone, aus welchem es in den Fabriken in grosser M abgesondert wird. Es scheint *Nacrit* oder schuppiger der Mineralogen zu sein, von welchem Vauquelin eine A lyse gegeben hat, die sich sehr der Zusammensetzung oben erwähnten Schuppen von Pamiers nähert. Wenn in Abrede stelle, dass die Porcellanerde aus dem schupp Mineral entstanden sei, mit welchem es gemengt ist, so ich doch gern zu, dass sie einem kalk- und magnesiahalt Feldspathe ihren Ursprung verdanke, dessen Zusammenset Berthier's Berechnung nahe kommen mag. Ich vermu schon vor einigen Jahren, aus mineralogischen Gründen, der Feldspath des Protogyn wahrscheinlich Magnesia entl Diese Vermuthung ist nun durch die Entdeckung der Magn in der Porcellanerde bestätigt und ich habe mich seitdem ü zeugt, dass sie auch im Porcellanthon von Cornwall halten ist. Die untersuchten Proben waren von der be Qualität von Breage und St. Stephens. Das Verfah welches ich befolgte, war dem von Berthier angewan sehr ähnlich und gab folgende Resultate:

	Breage	St. Stephens.
Kieselerde	40,15	39,55
Thonerde	36,20	38,05
Magnesia	1,75	1,45
Wasser	11,65	12,50
Unlösl. Rückstand u. Talk	9,50	8,70
	99,25	100,25.

Ein bemerkenswerther Umstand bei allen bis jetzt ange-
llten Analysen von Kaolin ist die grosse Abweichung in
n Resultaten, welche unvermeidlich ist, da die Substanz
mer von verschiedener Beschaffenheit sein muss, da Quarz
d Talk mit dem Thonsilikate in veränderlichen Proportionen
mengt sind, selbst wenn das Mineral auf das Sorgfältigste
waschen worden war.

Berthier's Verfahren giebt ziemlich gut die Menge
s Silikats im Kaolin an, es enthält jedoch zwei Fehler-
llen, denn es bleibt etwas Thonerde bei den Talkschuppen
rück und die alkalische Auflösung nimmt etwas Quarz auf.
nn jedoch die Scheidung vollkommen geschehen wäre, so
be sie doch die wahre Zusammensetzung der Porcellanerde
s Handelsartikel nicht an, denn Talk und Quarz sind dabei
ht nachtheilig. Im Gegentheil wird der Protogyn selbst
ter dem Namen von Porcellanstein oder *Petuntse* (*china-
ne* or *petuntze*) gemahlen und der Porcellanerde in den
briken beigemischt.

Ich gehe nun zu dem Problem der Bildung der Porcellan-
de über. Man hat zwar vermuthet, dass dieser Thon eine
sprüngliche Bildung sei, allein es ist doch ziemlich allge-
in angenommen, dass er seinen Ursprung einer chemischen
setzung verschiedener feldspathhaltiger Gesteine verdanke.
r die Art und Weise dieser Zersetzung ist noch unbekannt.
Werner schrieb dieselbe der Einwirkung von kohlen-
rehaltigem Wasser zu, welches allmählig dem Feldspathe
Alkali entziehen sollte. Indessen zeigte später Berthier,
s auch Kieselerde von der Lösung des Alkali fortgeführt
rde und ein Thonerdesilikat zurückbleibe, dessen Bestand-
ile nicht in dem Verhältnisse wie im Feldspath verbun-
n sind.

Turner hat den Gegenstand auf eine sehr klare und
prechende Weise erläutert. Er drückt die Veränderung,
lche der Feldspath erleidet, durch folgende Formel aus:

Feldspath — Porcellanerde

$$(\dot{K}a + 3\,\dddot{S}i) + \ddot{A}l + 9\,\dddot{S}i); \ddot{A}l + 3\tfrac{1}{2}\,\dddot{S}i$$

Das Kali wird zuerst durch die Wirkung des Wassers
d der Kohlensäure frei gemacht und indem der Feldspath
f diese Weise zersetzt wird, löst sich die Kieselerde im

Entstehungsmomente in der alkalischen Flüssigkeit auf, mit welcher sie im Contacte ist. In ähnlicher Weise sprachen sich auch **Fournet** und **Bequerel** aus.

Diese Erklärungen stimmen mit unseren gegenwärtigen chemischen Kenntnissen überein, aber sie beruhen zu sehr auf Induction und nicht auf wirklichen Experimenten.

Vor allen Dingen musste die Zusammensetzung des Feldspathes, dessen Zersetzung man erklären will, ermittelt sein, und diess ist, so viel ich weiss, bis jetzt nicht geschehen. Jedenfalls ist der Feldspath in der angeführten Formel das Mineral, welches sich im gewöhnlichen Granit und nicht das, welches sich im Protogyn findet. Es weisst übrigens auch der Umstand, dass diese Gebirgsarten unter gleichen Verhältnissen so verschieden zersetzt sind, auf verschiedene Mischung ihres Feldspathes hin. Diese ist auch durch die obigen Analysen des Kaolins bis zu einem gewissen Grade erwiesen. Es ist also unerlässlich, den Feldspath des Protogyn zu analysiren, eine Aufgabe, die freilich wegen der Schwierigkeit ihn rein auszusondern schwierig ist. Selbst die Zersetzung des gemeinen Feldspathes ist noch sehr schwer zu erklären. Es wird gewöhnlich angenommen, dass das Alkali zuerst frei werde und dann auf die Kieselerde wirke. Warum aber soll es nicht auch auf die Thonerde oder auf das Thonsilikat und noch mehr auf das alkalihaltige Thonsilikat wirken, welches so sehr löslich in Alkalien und höchst wahrscheinlich im sich zersetzenden Feldspath enthalten ist? Nehmen wir aber auch an, diese Schwierigkeit sei gehoben, so bleibt noch die erste und wesentlichste Umänderung zu erklären, nämlich die Aufhebung der mächtigen Verwandtschaft, durch welche die Bestandtheile des Feldspathes mit einander verbunden sind. Es ist leicht gesagt, dass diess durch die lang fortgesetzte Einwirkung des Wassers und der Kohlensäure geschehe; aber *wie* geschieht es? Wir sind in unsern Laboratorien nicht im Stande den Feldspath durch die stärksten Säuren zu zerlegen, wie geschieht diess in der Natur durch die schwächste?

Vielleicht giebt auch hierüber die Analyse Aufschluss, wenn sie uns Feldspathe von verschiedener Zusammensetzung kennen lehrt. Ich glaube, dass die Gegenwart der Magnesi

n Protogyn-Feldspath unter andern Ursachen auf die leichte Zersetzbarkeit desselben einwirken kann. Die Magnesia kann eben so gut als das Alkali Kohlensäure aus dem durchsickernden Wasser aufnehmen, und ihre Neigung, sich mit 2 Atomen Kohlensäure zu verbinden, ist so gross, dass selbst ein Theil des kohlensauren Salzes dem andern Kohlensäure entziehen könnte, um in lösliches Bicarbonat überzugehen, das dann schnell fortgeführt werden würde.

Diess erklärte dann einigermaassen die kleine Menge von Magnesia, welche sich noch in der Porcellanerde befindet, in einigen Arten konnte ich selbst keine Spur davon entdecken.

VI.

Neue specifische Gewichte verschiedener Mineralien.

Von

A. Breithaupt.

1) 1,046 Honiggelber in's Hyazinthrothe fallender *Succinit (Bernstein)*; von Catanea in Sicilien.

2) 1,251 *Gemeine Braunkohle*; vom Meissener in Hessen.

3) 1,339 *Pechkohle ähnliche Braunkohle* mit Jahrringen des ehemaligen Holzes; ebendaher.

4) 1,602 *Ammonisches Alaun-Sulfat*; von Tschermig bei Saatz in Böhmen.

5) 1,796 *Allophan*; von Betler in Ungern.

6) 1,978
7) 1,978
8) 1,991
9) 1,993
} *Walkerde*; von Cilly in Unter-Steiermark. Wägungen im verschlossenen Glasfläschchen.

10) 2,097 *Chabasit*; von Benevem in der Grafschaft Derry in Irland.

11) 2,166 *Hexaëdrisches Natron-Halat*; von Wieliczka in Polen.

12) 2,251 *Prismatischer Mesotyp*; aus der Gegend von Leitmeritz in Böhmen.

13) 2,297 *Vitriolisches Kupfer-Sulfat*; von Rio tinto bei Sevilla in Spanien.

14) 2,303 Derjenige *Kerolith*, welchen die Nordameri ner *Deweylit* nennen; von Middlefield in M sachusets.

15) 2,446 *Eisensinter;* vom Stadtstolln bei Freiberg.

16) 2,501 Isabellgelber *Ochran* (Bol); von Gefell Voigtlande.

17) 2,549 *Pegmatischer Felsit;* aus dem Granit von britzsch bei Freiberg.

18) 2,584 *Pegmatischer Felsit* in den sogenannten *S nenstein* übergehend und denselben einschl send; von Hellesta am linken Ufer der Sel bei Werchniutinsk im Gouvernement Irk Dieses Vorkommen beweiset, dass das Phä men des Sonnensteins ein natürliches und n durch Brennen herbeigeführt sei. Erhalten Herrn Capitän von Kowrigin.

19) 2,608 *Carniol;* von Schweinsdorf unterhalb Thar

20) 2,625 *Tetartiner Felsit;* aus dem Granit von Bobrit: bei Freiberg.

21) 2,644 } *Skapolith;* aus Mähren. Von der Härt
22) 2,653 } Erhalten von Hrn. Professor Zippe.

23) 2,654 Krystallisirter *oligoklastischer Felsit;* von A dal in Norwegen.

24) 2,702 Derjenige *Dichroit*, welcher gewöhnlich *G kolith* genannt wird; aus Sibirien. Erh vom Herrn Capitän von Oserski.

25) 2,720 *Polymorpher Carbon-Spath*, R = 105° von Wunsiedel in Baiern. Der Marmor selben Fundorts gehört derselben Species

26) 2,725 Rother *Kalkspath;* von Riechelsdorf in Hes Der Winkel der Primärform war nicht zu stimmen. Enthält, nach Herrn Gewerken-l birer Plattner's Untersuchung, Kobaltox

27) 2,737 Milchweisser bis smalteblauer *Skapolith;* Nertschinsk. Ein Begleiter des kalaminen phibols. Erhalten vom Herrn Capitän Kowrigin.

28) 2,738 *Syngenetischer Carbon-Spath;* vom Kur Friedrich August bei Freiberg.

29) 2,748 *Syngenetischer Carbon-Spath;* vom Hainitz Flachen auf Marcus Röling zu Annaberg.

30) 2,795 *Kryptischer Carbon-Spath;* von Emanuel Erbst. zu Rheinsberg unterhalb Freiberg. Es ist derselbe, in welchem vor zwei Jahren selenischer Blei-Glanz vorgekommen, das bis jetzt einzige Vorkommen der Art in Sachsen.

31) 2,797 *Kryptischer Carbon-Spath* oder derjenige Braunspath, welcher parallel damit verwachsen unter dem isometrischen Carbon-Spath sitzt; von Schweinsdorf im Plauen'schen Grunde.

32) 2,817 *Onkosin;* von Leoben in Steiermark.

33) 2,822 }
34) 2,828 } Weisser grob- bis grosskörniger *Dolomit;* aus Serbien. Von da mitgebracht von dem Herrn Oberberghauptmann Freih. von Herder.

35) 2,866 *Isometrischer Carbon-Spath, Tharandit;* von Schweinsdorf bei Tharand.

36) 2,869 *Desgl.;* von Tinz bei Gera.

37) 2,870 *Desgl.;* von Schweinsdorf.

38) 2,880 *Dimerischer Carbon-Spath;* von Kaiser Joseph Fdgr. zu Joachimsthal in Böhmen.

39) 2,910 *Aragon;* aus Serbien. Mitgebracht von dem Herrn Oberberghauptmann Freih. von Herder.

40) 2,911 *Desgl.;* aus Salzburg.

41) 2,916 *Desgl.;* aus Serbien.

42) 2,936 Der ächte *Sarkolith;* von Bocce tre case am Vesuv.

43) 3,050 *Hystatischer Turmalin,* von lichte berggrüner Farbe; aus Brasilien.

44) 3,056 *Hystatischer Carbon-Spath;* von Schwarzenstein in Tirol.

45) 3,057 Lichte brauner *dichromatischer Turmalin;* aus Zeilan.

46) 3,113 *Andalusit;* von Krummhennersdorf bei Freiberg. Begleiter des Rutils.

47) 3,143 Grünlichweisser *Fluss-Spath;* vom hohen Rade bei Schwarzenberg im Erzgebirge.

48) 3,164 }
49) 3,165 } *Desgl.;* vom Marcus Röling zu Annaberg.

50) 3,184 *Amphibolischer Turmalin,* welcher den Schrift-

granit begleitet; von Hartmannsdorf bei Penig in Sachsen.

51) 3,208 Grünlichgrau-berggrüner *Bustamit;* vom Berge Civillina bei Vicenza. Erhalten als Mangan-Silikat.

52) 3,231 *Basaltischer Amphibol;* vom Vesuv.

53) 3,247
54) 3,255 } *Hemidomatischer Pyroxen;* vom Naziam Berge bei Slatoust in Sibirien. Im Habitus dem eumetrischen Pyroxen oder Baikalit sehr ähnlich.

55) 3,261 *Amphibol,* gemeine Hornblende; von Orpus bei Presnitz im Böhmen.

56) 3,262 Brauner *Bustamit;* Fundort wie bei 51.

57) 3,371 *Epidot-Krystall;* aus Piemont.

58) 3,373 *Hystatischer Idokras, Wiluit;* vom Wilui in Sibirien. Erhalten von Herrn Capitän von Kowrigin.

59) 3,390 *Epidot-Krystall;* aus Piemont.

60) 3,412 *Eumetrischer Epidot;* vom St. Georgi Stolln zu Orpus bei Presnitz in Böhmen.

61) 3,430 *Retinophaner Idokras* oder der dunkelste sogenannte *Kolophonit;* von Arendal in Norwegen.

62) 3,514 *Rosiger Carbon-Spath;* aus Ungarn.

63) 3,515 *Epidot;* aus Sibirien. Der schwerste von allen grünen, die noch Durchscheinenheit besitzen.

64) 3,657 Der sogenannte *Topazolit, Granat;* von Wurlitz bei Hof in Baiern. Erhalten vom Herrn Rentamtmann Prader.

65) 3,670 *Manganischer Pyroxen;* aus Sibirien.

66) 3,671 *Aplomer Granat;* vom Kopaonik in Serbien. Mitgebracht vom Herrn Oberberghauptmann Freih. von Herder.

67) 3,726 *Kymophan,* ein grosses Geschiebe; aus Brasilien.

68) 3,758 *Aplomer Granat* (Kolophonit); von Schwarzenstein in Tirol.

69) 3,926 Müller's *Chrysomelan,* scheint siderischer Spinell zu sein.

70) 4,012 *Schalenblende, dodekaëdrische Zink-Blende;* von Hohengeroldsegg im Grossherzogthum Baden.

71) 4,179 *Almandiner Granat* von dunkelhyazinthrother Farbe; aus Nord-Amerika.

72) 4,463 Blauer *barytischer Thiodin-Spath*; aus Sibirien.

73) 4,634 *Rhombischer Antimon-Glanz* von etwas dunkler Farbe; aus Ungarn. Er enthält eine ziemliche Spur von Kupfer.

74) 4,874 Das schönste *dichte Rotheisenerz*; vom Mondschein bei Elterlein im Erzgebirge.

75) 4,967 *Leichteres Magneteisenerz*; von Berggieshübel in Sachsen.

76) 4,995 *Desgl.*, blättriges; von der Engelsburg bei Presnitz in Böhmen*).

77) 5,029 }
78) 5,066 }
79) 5,075 } Das *leichtere Magneteisenerz* von Rudnik und sehr schön von Suwo Rudischte in Serbien. Mitgebracht vom Herrn Oberberghauptmann Freih. v. Herder.

80) 5,176 *Schwereres Magneteisenerz*; von Balmi in Piemont.

81) 5,416 Schwarzer *Yttrotantalit*; von Ytterby in Schweden.

82) 5,627 Höchst reiner schöner *Kupferglanz*; von Alte Mordgrube bei Freiberg.

83) 5,722 }
84) 5,734 } *Gediegen Arsen*; vom Teichgrübner Flachen im Schreckenberge bei Annaberg.

85) 5,758 }
86) 5,773 } *Kupferwismuterz*; von Wittichen im Schwarzwalde.

87) 6,136 *Arsenkies*, (pharmakoner); von Thum im Erzgebirge.

88) 6,470 *Bleiischer Nadel-Spath*; von Nertschinsk.

89) 6,505 Nikelhaltiger *Speiskobalt*, *kobaltischer Markasit*; von Schneeberg in Sachsen.

*) In der dritten Ausgabe meiner Charakteristik des Mineral-Systems habe ich das *leichtere Magneteisenerz* besonders berücksichtigt. Es hat die Härte 6 bis 7 und das specifische Gewicht schwankt zwischen 4,96 und 5,07 nach 11 Wägungen verschiedener Abänderungen. Jedenfalls enthält es mehr Oxydul als das schwerere, und ist auch in der Natur viel frequenter. — Das *schwerere Magneteisenerz* hat die Härte 7¼ bis 8 und das specifische Gewicht von 5,144 bis 5,176 nach 8 Wägungen verschiedener Abänderungen.

90) 6,589 *Synthetischer Markasit* oder Nikelglanz, körni von Schladming in Steiermark.

91) 6,923 Weisser hemimorpher *Xanthin-Spath;* v Berggieshübel in Sachsen.

92) 7,325 Ein halb metallisch glänzender stahlgra *Wolframit;* welcher nur die Härte 4¾ 5¼ hat, und noch näher untersucht zu w den verdient. Unbekannten Fundorts. Erh ten von Herrn Beckh.

93) 7,367 *Rother Nikelkies;* von Schladming in Stei mark*).

94) 7,539 *Gemeine Blei-Glanz*-Krystalle; vom K prinz bei Freiberg.

95) 7,774 Sehr schöner *rother Nikelkies;* von Schneebe

96) 9,900 *Silberantimon;* vom Harze. Herr Gewerk Probirer Plattner fand darin 84,7 Silber, 1 Antimon und eine Spur Kupfer.

97) 10,434 Reinstes oktaëdrisch krystallisirtes *Silber*, h tenmännisch dargestellt.

98) 11,752 Chemisch rein dargestelltes *Pallad.*

VII.

Ueber die specifischen Gewichte derjenigen Minerali welche sonst gemeinhin Uranpecherz genannt wurd

Von

A. Breithaupt.

In der dritten Ausgabe meiner Charakteristik des Mi ral-Systems hatte ich bei den *Uranpecherz* genannten M neralien:

*) Sechs frühere Wägungen der mir disponibel gewesenen änderungen fand ich zwischen 7,671 bis 7,775. Die obige Abw chung war mir daher auffallend und ich ersuchte deshalb He Gewerken-Probirer Plattner, den muthmaasslichen Schwefelgel nachzuweisen. In der offnen Glasröhre, fand nun derselbe, g jener Kies schweflichte Säure, die sowohl durch den Geruch durch befeuchtetes Lackmus-Papier erkannt wird. Der Schwe gehalt scheint demnach nicht ganz unbedeutend zu seyn.

das *pechartige Uran-Erz*, Gewicht 6, 3 bis 6, 6
das *uranische Pittin-Erz*, Gewicht 4, 8 bis 5, 0
und das *uranische Gummi-Erz*, Gewicht 3, 9 bis 4, 2
terschieden. Letzteres wurde seitdem von Herrn Kersten alysirt und in seiner chemischen Eigenthümlichkeit befunden.

Als ich kürzlich ein sogenanntes Uranpecherz wog, er-elt ich ein so abnormes Resultat, dass ich für nöthig hielt, e specifischen Gewichte dieser Mineralien zu revidiren, wozu e Abänderungen der akademischen Sammlung, welche sich erzu eigneten, verwendet wurden. Herr Bergrath Freiesben hatte die Güte, mich ebenfalls hierbei recht sehr zu iterstützen. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Erste Abtheilung.

1) 5,625 *Uranpecherz*, welches den *deutlichsten Fettglanz* hat. Fundort unbekannt.

Zweite Abtheilung.

2) 6,440 *Uranpecherz, gewöhnlichen Ansehens;* von Johanngeorgenstadt.
3) 6,468 *Desgl.;* nach Herrn Mohs.
4) 6,504 *Desgl.;* von Johanngeorgenstadt.
5) 6,515 *Desgl.;* nach Herrn Hauy.
6) 6,609 *Desgl.;* von Joachimsthal in Böhmen.
7) 6,736 *Desgl.;* von Beschert Glück bei Freiberg.
8) 6,876 *Desgl.;* von Gottes Segen zu Johanngeorgenstadt.
9) 6,880 *Desgl.;* schlackigen Ansehens, von Siebenschleen bei Schneeberg.
10) 6,912 *Desgl.;* vom Weissen Hirsch zu Schneeberg.
11) 6,945 *Desgl.;* ein sehr frisches Stück aus einer verwitternden Partie; unbekannten Fundorts.
12) 6,984 *Desgl.;* von der Grube Anna zu Przibram.

Dritte Abtheilung.

13) 7,998 }
14) 8,011 } Uranpecherz, gewöhnlichen Ansehens, nur ein wenig härter als die vorigen; unbekannten Fundorts.

Es scheint, dass man bisher nur die Varietäten der zweiten Abtheilung von Johanngeorgenstadt gewogen gehabt habe.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden, und, sind e geschlossen, dann will Herr Gewerken-Probirer Plattner

versuchen, die Differenzen auf chemischem Wege nachz
weisen.

VIII.

Vorschlag zu einem Goniometer.

Von

Prof. G. Suckow in Jena.

(Mit Abbild. auf Tab. I.)

Will man die gegenseitige Neigung der auf so versch
dene Weise ausgebildeten Krystallflächen verschiedener Mi
ralien mit möglichst grosser Leichtigkeit und Sicherheit
forschen, so wird dieses nur mittelst einer Vorrichtung
lingen, welche den Beobachter vor Allem theils von der
der Wirklichkeit Statt findenden Unebenheit, theils von
Glanzlosigkeit der meisten Krystallflächen, zugleich aber a
von so manchen äusseren wechselnden Umständen unabhän
macht. Wenn man bedenkt, dass nach der gewöhnlichen M
sungsmethode mit dem Carangeau'schen *Contactgoniome*

1) eine im Grossen ebene Krystallfläche von einiger A
dehnung erfordert wird;
2) zum rechtwinklichen Stande der Ebene des Instrum
tes auf der Kantenlinie, die Kantenlinien wirkl
ausgebildet sein müssen,

und dass der Gebrauch des Wollaston'schen *Reflexions*
niometers

1) nur auf Krystalle mit glänzenden Flächen beschränkt i
2) die Lage des von einer glänzenden Krystallfläche
flectirten Strahles durch die Coincidenz des reflecti
Bildes mit einem gesehenen Objecte nie recht sic
fixirt werden kann;
3) der Beobachter in Beziehung auf das Object von
günstigen Beschaffenheit der Localitäten und v
Sonnenscheine sehr abhängig ist;

so lässt sich wohl der Vorzug eines Goniometers nicht v
kennen, welches für den Beobachter zur Gewinnung richti
Resultate die Vortheile hat,

1) dass er unabhängig ist von der Ebenheit der Krystallflächen und der wirklichen Ausbildung der Kantenlinie;
2) dass er die Neigung aller und zwar sowohl der glänzenden, als auch der matten Krystallflächen zu einander untersuchen kann;
3) dass seine Versuche die Gunst der Localitäten und der Witterungsverhältnisse entbehrlich machen.

Da die Kenntniss von der Einrichtung eines solchen Goniometers Manchem vielleicht von einigem Interesse sein irfte, so erlaube ich mir folgenden Vorschlag mitzutheilen, ie etwa ein dergleichen Instrument, unter Voraussetzung ner genauen technischen Ausführung, herzustellen sei *).

Die drei Hauptheile, aus welchen dieses Goniometer bestehen müsste, würden ein horizontaler Lymbus, der Krysallträger und die mit einem für nahe Gegenstände eingeichteten Fernrohre versehene Alhidade sein.

Der um einen Zapfen eines hölzernen oder messingenen reifusses T P U bewegliche und durch eine Stellschraube R feststellbare Limbus C S ist, wie sichs von selbst versteht, auf seiner Fläche in 360 Grade getheilt. Die Theilung selbst geht nur auf halbe Grade, indem die einzelnen Minuten durch einen Nonius N I bestimmt werden. Aus dem Mittelpuncte des Limbus ragt, rechtwinklich auf ihm der unbewegliche, ingerstarke, cylindrisch geschliffene Stift, K, hervor, welcher sowohl zum Krystallträger mit horizontaler Oberfläche, als auch zugleich zur Axe der ein durch den Limbus diagonal gehendes Lineal darstellenden Alhidade A D dient. Die Alhidade, welche zum Theil mit auf dem Limbus aufliegt und ohne Wiederstand sich um ihre Axe drehen lässt, ist am Rande noch mit einer, durch eine Schraube M arretirbaren Mikrometerschraube B versehen. Auf dem dem Nonius gegenüberstehenden Ende der Alhidade ist das mit einem Ausschieber versehene, für nahe Gegenstände eingerichtete

*) Nach der angegebenen Idee hat mir Hr. Hofmechanicus Dr. Körer allhier ein Goniometer mit einer Genauigkeit und Schärfe ausgeführt, die nichts zu wünschen übrig lassen; es giebt die befriedigenden Resultate. Die dieser Beschreibung beigefügte Figur stellt den erten Theil der Grösse des wirklichen Instrumentes dar.

2linsige Fernrohr O L horizontal befestigt. Dasselbe die zur genaueren Beobachtung der nach ihrer gegenseitigen Nei gung zu erforschenden Flächen; es ist daher so gerichte dass die geometrische Axe seiner Linsen mit dem Mitte puncte des Krystallträgers und mit dem Mittelpuncte d Nonius in eine perpendiculare Ebene ganz fällt. Dies Mikroskop gewährt den Vortheil, dass sowohl grosse, a auch sehr kleine Flächen beobachtet werden können u zugleich ein zweites, hinter dem Krystalle (etwa über de Nonius) befindliches Object zum Parallelisiren der Krystallfl che unnöthig wird. Auch würde das Fixiren zweier Objec des Krystalles und eines hinter dem Krystalle befindlich Gegenstandes, mit oder ohne Fernrohr, jedenfalls keine g nauen Resultate geben, weil dann, während die Krysta fläche vom Auge fixirt wird, das hinter der Krystallfläc befindliche Object undeutlich gesehen wird, und eben so u gekehrt.

Will man nun eine Messung mit diesem so einfach Goniometer vornehmen, so stellt man selbiges auf einen f sten Tisch, einem Fenster oder einer weissen Fläche gege über. Auf dem Mittelpunct des Krystallträgers wird d Krystall mit etwas Baumwachs so befestigt, dass die z messende Kante möglichst vertical, genau über dem Mitte puncte des Krystallträgers, steht. Man dreht nach annäh rungsweise richtiger Stellung des Limbus die Alhidade m dem Fernrohre so lange, bis für das Auge die geometrisc Axe der beiden Fernrohrlinsen mit der vertical gestellt der fraglichen Kante angehörigen Krystallfläche zu einer u derselben Ebene coincidirt. Findet diese Coincidenz Statt, bemerkt man sich an der Alhidade, resp. an dem Nonius, d Punct, in welchem die Fläche mit jener Fernrohraxe z Coincidenz gebracht worden ist. Man sucht sodann die zwei der fraglichen Kante mitangehörige Fläche nach derselb Methode auf. Der Winkel, durch welchen die Alhidade u die in Frage stehende Kante gedreht werden muss, damit d Coincidenz auch bei der zweiten Krystallfläche Statt findet ist der gesuchte Winkel.

IX.

Notizen zu der Beschreibung und Zerlegung mehrerer neuer Mineralien, welche Herr Dr. Hartmann aus Thomson's Outlines of Mineralogy im 8. Hefte, VIII. Bandes dieser Zeitschrift mitgetheilt hat.

Von

August Breithaupt.

Zu 2. *Schwefelsaurer Kalkbaryt* oder *Calcareo-Sulphate of Barytes.* Diess ist der von mir vorlängst bekannt gemachte Kalkschwerspath oder synthetischer Thiodin-Spath. Davon ganz verschieden ist ein neues Mineral, schwefelsaurer Baryt in den Spaltungsgestalten des Anhydrits, das nächstens bekannt gemacht werden soll.

Zu 3 und 8. *Barytocalcit.* Es giebt zwei ganz verschiedene Mineralien, welche man, ihrer Mischung wegen, mit demselben Namen belegt. Der zuerst unter diesem Namen bekannt gemachte und deshalb wohl der eigentliche Barytocalcit ist hemirhombisch krystallisirt und deutlich bis vollkommen spaltbar. Einen zweiten solorhombischen kenne ich schon seit Jahren, hielt ihn jedoch anfangs für Witherit. Er hat ganz dessen Krystallisation, so dass mit dem Hand-Goniometer keine andere Verschiedenheit als ein vielleicht etwas spitzeres Pyramidoëder zu finden ist, und zeigt die Combination $P;\ 2\,P\breve{\infty};\ \infty P;\ \infty P\breve{\infty}$, welche einige Aehnlichkeit mit der gemeinsten Quarz-Krystallisation besitzt. Er spaltet nur undeutlich, und sein specifisches Gewicht fand ich $=$ 3, 664. Die chemische Untersuchung zeigte, dass es kein Strontian oder strontischer Nadelspath, sondern wirklich ein aus kohlensaurer Baryterde und Kalkerde zusammengesetzter Körper sei. Ich führe ihn als *synthetischen Nadel-Spath* auf, und er verdient auch noch einen besondern vom System unabhängigen Namen, wozu ich *Diplobas* vorschlage, weil darin zweierlei Basen vereinigt sind. Diess ist Thomson's *Bicalcareo-Carbonate of Barytes.* Die schönste Varietät ist von Brownley-Hill in Cumberland, eine andere schöne aus Northumberland, und diese war es, welche ich schon seit Jahren als Barytocalcit von Herrn Dr. Fiedler erhielt.

Zu 4. *Schwefelkohlensaurer Baryt (Sulphato-Carbonate of Barytes).* Es ist mir unbegreiflich, wie diese neue Abänderung des Witherits für eine Zusammensetzung aus kohlensaurer Baryterde mit schwefelsaurer Baryterde ausgegeben werden konnte. Und doch ist kein Zweifel darüber, dass ich dieselbe Substanz untersucht habe, die Herr Thomson meint, und deren äussere Kennzeichen und Vorkommen ganz zutrifft. Ich habe sie nur insofern von den bekannten Varietäten des Witherits verschieden gefunden, als die terminalen Gestalten ¼ P und ½ P$\breve{\infty}$ mit ∞P und ∞P$\breve{\infty}$ combinirt erscheinen. Das specifische Gewicht, welches Herr Thomson = 4,14 angiebt, erhielt ich = 4,270. — Die Auflösung in Säuren erfolgt freilich langsam, aber ganz vollkommen, ohne die Spur eines Rückstandes. Herr Gewerken-Probirer Plattner bemühte sich vergebens, bei diesem Mineral etwas anderes als Kohlensäure und Baryterde zu finden. — Dieser Witherit ist ein Begleiter des Diplobas von Brownley-Hill in Cumberland.

X.

Analyse eines Minerals von einer Eisensteinsgrube bei St. Andreasberg am Harz.

Von

Eduard Biewerd.

Da bisher eine chemische Untersuchung dieses Fossil fehlte, so wurde es, äusserer Aehnlichkeit nach, mit mehreren bekannten Mineralien verwechselt, bis ich es durch die nachfolgende Analyse als Nontronit, dasselbe Fossil, welches zuerst in Frankreich entdeckt und nach seinem Fundorte (Nontron) benannt wurde, erkannte.

Der Andreasberger Nontronit kommt derb vor, hat einen matten splittrigen Bruch, welcher durch Reiben leicht Fettglanz erhält, und ist an den Kanten durchscheinend. Die Härte ist sehr gering, etwa = 1, und es lassen sich kleine sich krümmende Spähne abschneiden. Farbe zeisiggrün bis strohgelb.

Auf Kohle vor dem Löthrohre in der Reductionsflamme erhitzt, zerspringt die Substanz, wird ohne zu schmelzen erst gelb, dann braun, endlich fast schwarz, und wird nun vor-

Magnete stark angezogen. Mit Borax am Platindrahte zusammengeschmolzen, löste sich ein Stückchen Nontronit langsam auf und gab eine Perle, die in der Reductionsflamme geblasen heiss dunkelgrün, beim Erkalten hellgrün, in der Oxydationsflamme geblasen aber heiss dunkel braungelb, kalt dagegen blassgelb mit einem röthlichen Schein (wie von Mangan) gefärbt war.

Im kohlensauren Natron löste sich die vorher ausgeglühte gepulverte Substanz leicht mit Brausen bis auf einen geringen Rückstand von Eisenoxyd in der Oxydationsflamme auf. Die entstandene Perle war heiss dunkellauchgrün, kalt aber nur lichtgrünlichbraun gefärbt.

Erhitzt man einige Stückchen des grünen Fossils in einer Glasröhre, so erhält man viel Wasser, welches weder Geruch noch Geschmack hat und nicht auf Pflanzenfarben reagirt.

Der gepulverte Nontronit wird in der Kälte auch von concentrirtem Chlorwasserstoff nicht merklich angegriffen, in der Wärme aber leicht zersetzt; es bildet sich eine gelbrothe Lösung und es bleiben gallertartige Klümpchen und Flocken zurück, die als reines Kieselsäurehydrat erkannt wurden. Die Lösung gab:

1) mit Eisenkaliumcyanür sogleich starke dunkelblaue Fällung;
2) mit Eisenkaliumcyanid keine Fällung, die Flüssigkeit färbte sich nur grünlich;
3) kohlensaures Natron fällte braunes Eisenoxydhydrat, aus welchem weder durch Ammoniak noch durch Kali etwas ausgezogen wurde;
4) Chlorbaryum gab auch in concentrirter und möglichst neutraler Lösung keine Fällung;
5) durch Schwefelwasserstoff entstand weisse Trübung von Schwefel.

Diesen und noch einigen anderen Versuchen zufolge ist in der Chlorwasserstofflösung reines Eisenoxyd, selbst ohne Eisenoxydul, enthalten.

Insbesondere zur Bestätigung der Abwesenheit des Eisenoxyduls wurde nachfolgender Versuch unternommen:

Ein Theil des sehr reinen und frischen Fossils von schön grüner Farbe wurde beim Abschluss der Luft in Chlorwasserstoff gelöst, die Lösung in der Kälte mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die klare Flüssigkeit vom Bodensatze abgegossen,

der gelöste Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden und mit der nöthigen Vorsicht rasch filtrirt. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit zeigte durch Reagentien keine Veränderung, und gab nur nach dem Abdampfen zur Trockne eine Spur von Mangan und Kalkerde zu erkennen.

Quantitative Bestimmung der Bestandtheile.

Da in dem untersuchten Minerale, den vorstehenden Versuchen nach, nur Wasser, Kieselsäure und Eisenoxyd zu bestimmen war, so konnte folgender höchst einfache Weg betreten werden:

Das Wasser wurde durch Rothglühen des fein geriebenen Körpers ausgetrieben und dann der braune Rückstand gewogen. Es waren 21,56 p. C. Wasser verflüchtigt. Beim Auflösen des grünen Minerals in Chlorwasserstoff mit Anwendung von Wärme blieb reines Kieselsäurehydrat zurück, welches ausgeglüht 41,10 p. C. Kieselsäure gab. Die vom Rückstande abfiltrirte Eisenoxydlösung wurde mit Ammoniak gefällt. Der geglühte Niederschlag wog 37,30 p. C.

Die sehr geringe Menge der noch in der Flüssigkeit befindlichen aufgelösten Kieselsäure wurde nicht berücksichtigt.

Das untersuchte Fossil besteht demnach aus:

41,10	Kieselsäure
37,30	Eisenoxyd
21,56	Wasser
	einer Spur von Kalkerde und Manganoxyd.
99,96.	

Das Sauerstoffverhältniss des Eisenoxyds und der Kieselsäure ist wie 11,43 : 21,34 oder wie 1 : 2, und es ist daher diese Verbindung (nach der Annahme von Beudant und Dümas) als *wasserhaltiges doppeltkieselsaures Eisenoxyd* zu betrachten, und übereinstimmend mit dem Nontronit. — Nach der Berechnung besteht das wasserhaltige doppeltkieselsaure Eisenoxyd aus:

42,8	Kieselsäure
36,3	Eisenoxyd
20,9	Wasser
100,0	

welche Zusammensetzung nur wenig von der durch die Analyse gefundenen abweicht.

Zur analytischen Chemie.

I.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Steinkohle.

Von

Thomas Richardson *).

Obgleich wir gegenwärtig im Besitz verschiedener Analysen der Steinkohlen sind, so rühren dieselben doch meist aus einer Zeit her, wo das bei den Analysen befolgte Verfahren zu unvollkommen war, um den Chemikern hinreichend genaue Resultate zu liefern. Diese Thatsache, verbunden mit der grossen und wichtigen Anwendung, welche man von der Kohle in den Gewerben macht, veranlassten mich zur Unternehmung dieser Versuche, welche mit aller möglichen Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt wurden, und bei welchen ich der Güte des Herrn Professors Liebig an Unterricht und Anleitung so Vieles verdanke.

Gang der Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile.

Die zuerst zu entscheidende Frage war die Bestimmung der Menge des in der Kohle enthaltenen Wassers und ob dieses Wasser in der Kohle chemisch oder nur hygroskopisch gebunden sei. In dieser Absicht wurden folgende Versuche gemacht:

I. Eine gewisse Menge fein gepulverte Steinkohle wurde vermittelst Liebig's Apparat bei 100° C. getrocknet, wobei der Verlust 1,23 p. C. betrug.

*) In einem besondern Abdrucke aus den Annal. der Pharmacie, XXIII, Heft 1 vom Hrn. Verf. mitgetheilt.

II. 0,854 Gramme derselben Kohle wurde in einem Bade von Chlorzink bei einer Temperatur von 185° C. getrocknet und hierbei ein Verlust von 0,0105 oder 1,229 p. C. erhalten.

Hieraus lässt sich dann schliessen, dass, wenn die Kohle Wasser gebildet enthält, dieses im Zustande einer chemischen Verbindung darin bestehen müsse.

Die Bestimmung des Aschengehaltes war sehr einfach. Ein genommenes Gewicht Kohle wurde in einem kleinen Platintiegel so lange in der Rothglühhitze erhalten, bis alle Kohle oxydirt war, und der Rückstand nur noch die festen Bestandtheile der Kohle enthielt. Dieser Rückstand gab mit Salzsäure behandelt nicht die geringste Spur von entweichender Kohlensäure zu erkennen. Als er mit kohlensaurem Natron gekocht wurde, gab die filtrirte klare Lösung, nachdem sie mit Salpetersäure gesättigt war, mit Barytsalzen auch nicht die leiseste Andeutung eines Niederschlages.

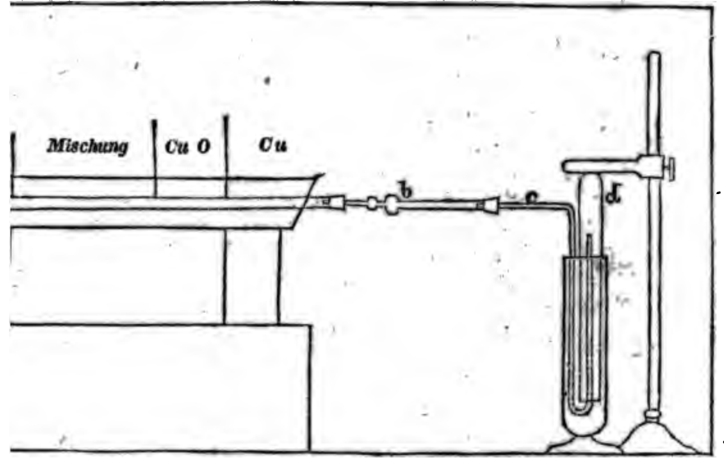
Die Bestimmungen des Kohlenstoffes und Wasserstoffes wurden theilweise mit Kupferoxyd, im Allgemeinen jedoch mit geschmolzenem, chromsaurem Bleioxyd ausgeführt. Der hierbei gebrauchte Apparat war ganz derselbe, dessen sich Professor Liebig bedient, und nur in der Anwendung des genannten Salzes liegt eine Verschiedenheit, die durch die grössere darin enthaltene Sauerstoffmenge, welche eine vollkommnere Oxydation des Kohlenstoffes und Wasserstoffes erleichtert, bedingt wurde. In der folgenden Abhandlung wird man eine genauere Nachweisung über die Anwendung dieser Verbindung finden.

Was die Methode betrifft, welche zur Bestimmung des Stickstoffes angewendet wurde, so wird es nöthig sein, dass ich etwas mehr in Einzelnheiten eingehe, die, obgleich sie vielleicht als eine Abweichung von dem Gegenstande dieser Abhandlung erscheinen mögen, doch dazu dienen können, zu zeigen, dass meinerseits wenigstens nichts versäumt worden ist, um genaue Resultate zu erhalten.

Fünf bis sechs Analysen wurden mit dem Apparat ausgeführt, welchen Prof. Liebig bereits zur directen Bestimmung des Stickstoffes beschrieben hat. Allen diesen Analysen zufolge stieg der Stickstoffgehalt zu etwa 4 p. C. Wenn man damit die geringe Menge Salmiak zusammenhält, welche in jeder Gasfabrik erhalten wird, so erscheint dieser Gehalt sogleich zu gross.

Man schritt nun zu der Methode, nach welcher der Stick- aus dem Volumverhältniss zur Kohlensäure bestimmt wird; es fand sich, dass es unmöglich war, das erhaltene Vo- Stickstoffgas zu messen. Seiner wirklichen Menge konnte sich auf diesem Wege nur muthmaasslich nähern, wonach ie 1 N : 100 CO_2, zu sein schien.

Nach dem Vorschlage des Hrn. Prof. Liebig wurde nun der Weg eingeschlagen. Der Apparat bestand aus einer



hnlichen Verbrennungsröhre *a*, ungefähr 50 Centimeter und 10 bis 11 Millimeter weit, welche mit einer Röhre Verbindung stand, an welche wiederum die Röhre *c* be- t war, welche in die zum Theil mit Quecksilber gefüllte e *d* führte. Ein Theil der Röhre *c* blieb immer über der läche des in der Glocke *d* befindlichen Quecksilbers. In intere Ende der Verbrennungsröhre *a* wurde, ungefähr 2 lang, Kalkhydrat gebracht, hierauf einen Zoll lang reines roxyd, sodann das Gemisch der Substanz mit Kupferoxyd espült und sodann noch etwas reines Kupferoxyd, und h metallisches Kupfer. Die Röhre *b* war mit Kalihydrat üllt. Nachdem sämmtliche Theile des Apparates verbun- varen, wurde die Glocke *d* ein wenig gehoben, und man eugte sich von dem vollkommenen Schliessen aller Theile, das Quecksilber seinen neuen Standpunct unverändert be- ete. Die Luft wurde nun gemessen und zu gleicher Zeit uftdruck und die Temperatur beobachtet. Hierauf schritt auf die gewöhnliche Weise zur Verbrennung, wobei das

Wasser und die Kohlensäure von dem Kali aufgenommen wurden, während der Stickstoff die Glocke in die Höhe trieb. Nach vollendeter Verbrennung wurde das Kalkhydrat langsam zum Rothglühen gebracht, und durch den entwickelten Wasserdampf aller Stickstoff und alle Kohlensäure aus der Röhre getrieben. Nachdem man den Apparat vollständig hatte erkalten lassen, fand man aus der Zunahme des Gasvolums in der Glocke die Menge des Stickstoffes, der in dem der Analyse unterworfenen Körper enthalten war. Hierbei hat man folgende Vorsichtsmaassregeln zu beobachten: Das Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd muss erstlich auf das innigste geschehen, mit der Verbrennung so langsam als möglich vorangeschritten, und endlich der Druck auf das Gas in der Glocke möglichst gleichmässig erhalten werden, da man sonst Gefahr läuft, dass das Volumen der Verbrennungsröhre entweder vergrössert oder verkleinert wird, wonach dann ein unrichtiges Resultat sich ergeben muss. Dem Zurücktreten des verdichteten Wasserdampfes zu Ende der Operation, wenn die Verbrennungsröhre sich abkühlt, wodurch ein Springen derselben veranlasst werden würde, ist durch die leere Kugel der mit Aetzkali gefüllten Röhre begegnet. — Nach diesem Verfahren wurden folgende Resultate erhalten:

0,2768 Grm. Harnsäure wurden zur Analyse verwendet.
27,5 Zoll Barometerstand beim Anfange des Versuches.
12° C. Thermometerstand „ „ „ „
46 Cub. C. Luft in der Glocke beim Anfange des Vers.
122 Cub. C. Gemenge von Gas und Luft nach dem Erkalten.

76 Cub. C. Stickstoff.

Diese 76 Cub. C. Stickstoff entsprechen, auf den Normal-Barometerstand von 28″ und Thermometerstand von 0° reducirt 70,4 Cub. C., welches 32,24 p. C. gleich kommt. Liebig's Analysen zufolge enthält diese Säure 33,36 p. C., so dass der Statt gefundene Verlust gleich ist 1,12 p. C.

Die Analyse desselben Körpers wurde wiederholt, wobei der Verlust sich fast gleich blieb.

0,3244 Grm. wasserfreies Amygdalin.
27,7 Zoll Barometer beim Anfange.
12,6° C. Thermometer.
15 Cub. C. Luft vor der Verbrennung.
20,5 Cub. C. Gasgemenge nachher.

5,5 Cub. C. Stickstoff.

5,5 Cub. C. Stickstoff auf die Normalstände des Thermo-
ters und Barometers reducirt entsprechen 5,19 oder 2,03 p. C.
s mit Liebig's Zahl, weniger 1 p. C, übereinstimmt.

Diesen Versuchen zufolge scheint hier ein beständiger
hler obzuwalten, der etwa 1 p. C. ausmacht. Man vermu-
ete diesen Fehler anfänglich in der Verminderung der den
pparat anfüllenden Luft zu finden, indem der Sauerstoff der-
lben verschwindet, wo er an der Verbrennung Theil nimmt,
d einen Theil Kohlenstoff und Wasserstoff oxydirt. Von die-
m Gesichtspuncte ausgehend wurde dem Gemische von Sub-
az mit Kupferoxyd etwas kohlensaures Kupferoxyd zugesetzt,
dass noch vor dem Beginne der Zersetzung der organischen
stanz das kohlensaure Kupferoxyd durch die Hitze bereits
legt, und folglich die atmosphärische Luft aus der Verbren-
ngsröhre getrieben sein musste.

Versuch mit Anwendung dieser Veränderung:

0,3566 Grm. Amygdalin.
27,6 Zoll Barometer.
11,4° C. Thermometer.
14 Cub. C. Luft vorher.
20 Cub. C. Gasgemenge nachher.

6 Cub. C. Stickstoff.

Diese 6 Cub. C. Stickstoff geben nach der Reduction 5,65
Cub. C. oder 2,01 p. C., und es bleibt hier ebenfalls wieder
in Verlust von 1 p. C.

0,2456 krystallisirtes Asparagin.
27,4 Zoll Barometer.
12,7° C. Thermometer.
43 Cub. C. Luft vorher.
81 Cub. C. Gasgemenge nachher.

38 Cub. C. Stickstoff.

38 Cub. C. Stickstoff entsprechen nach der Reduction 35,4
ub. C. oder 18,32 p. C. Der Verlust beträgt hier 0,64 p. C.

Da das Kupferoxyd die Eigenschaft besitzt, Kohlensäure
s der Luft zu absorbiren, deren Stelle, nachdem sie durch
e Hitze in der Verbrennungsröhre ausgetrieben worden ist, zu
nde des Versuchs von dem Gemenge der Luft und des Stick-
offes eingenommen wird, so wurde hierin die Fehlerquelle

vermuthet. Statt des Kupferoxydes wurden nun nach einander doppelt chromsaures Kali und Bleioxyd versucht; allein bei Anwendung so grosser Mengen dieser Substanzen war es unmöglich, die Bildung von Stickoxyd zu vermeiden. Bei Anwendung von Bleioxyd blieb die Verbrennung ganz unvollkommen, während eine sehr grosse Menge Ammoniak gebildet wurde. Als man endlich sehr heftig geglühtes Kupferoxyd benutzte, blieb auch hier der Fehler sich gleich.

Für jetzt ist demnach dieser Fehler noch nicht gehoben, obgleich wir hoffen, dass die Auffindung und Vermeidung desselben unseren weiteren Nachforschungen nicht entgehen wird. Da man hiernach also den Verlust auf 1 p. C. sich belaufend annehmen kann, so wurden zwei Steinkohlenarten untersucht, um wenigstens einigermaassen einen Anhaltspunct über den Betrag ihres Stickstoffgehaltes zu erlangen. Diese Kohlen sollen später genauer beschrieben werden.

I. 0,283 Grm. Steinkohle aus der Nähe von Edinburgh.
27,7 Zoll Barometer.
13,4° C. Thermometer.
11,8 Cub. C. Luft vorher.
12,7 Cub. C. Gasgemenge nachher.
0,9 Cub. C. Stickstoff.

welches, wenn wir die Reduction vornehmen, 0,84 Cub. C. oder 0,38 p. C. entspricht.

II. 0,300 Grm. Kohle von Garesfield bei Newcastle an der Tyne gaben kein Gas, vielmehr scheint eine Volumverminderung von 0,2 Cub. C. Statt gefunden zu haben. Diesen Versuchen zufolge ist es klar, dass die Kohle nicht mehr als 2 p. C. Stickstoff enthalten kann, dass es aber mit den gegenwärtig zu Gebote stehenden Erfahrungen in der Analyse ausser unserm Vermögen liegt, genau seine Menge zu bestimmen.

Ausmittelung der anderen Bestandtheile der Steinkohlen.

Dr. Thomson's Eintheilung der verschiedenen Steinkohlenarten wurde dem Folgenden zu Grunde gelegt, so dass von einer jeden dieser verschiedenen Arten jedes Mal zwei Sorten von verschiedenem Fundorte analysirt worden sind. Man unterscheidet 4 Arten, nämlich Splint-, Cannel-, Cherry- und Caking-Kohle.

I. Art. *Splint-Kohle.*

1ste Sorte: von Wylam Banks.

Diese Kohle wird gegenwärtig noch nicht gegraben. Sie füllt ein neues, sehr tief gelegenes Lager der Steinkohlengänge von Newcastle aus, und findet sich daselbst nahe dem Tynefluss, welchen sie durchschneidet.

Farbe schwarz; von glänzendem Ansehen, schwer zerbrechlich; Längebruch unvollkommen und muschlich; Querbruch uneben und splittrig. Specifisches Gewicht 1,302; Aschengehalt, nach der bereits beschriebenen Bestimmungsmethode ist, indem

I. 1,2340	Grm. Kohle	als	Rückstand	0,1715	Asche	liessen und
II. 0,0864	„	„	„	„ 0,0122		
1,3204				0,1837		

gleich 13,912 p. C.

Auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

I.	0,270 Grm.	Kohle	0,732 Kohlensäure und	0,132	Wasser
II.	0,252 Grm.	„	0,678 „	„ 0,1385	„

Mit chromsaurem Bleioxyd auf die schon beschriebene Weise verbrannt gaben:

III.	0,3414 Grm.	Kohle	0,927 Kohlens. und	0,1922	Wasser
IV.	0,3955 Grm.	„	1,0703 „	„ 0,2176	„

Auf 100 Theile berechnet erhält man hieraus folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	74,961	74,381	75,071	74,878
Wasserstoff	6,254	6,111	6,243	6,114
Sauerstoff und Stickstoff	4,873	5,596	4,774	5,096
Asche	13,912	13,912	13,912	13,912
	100,000	100,000	100,000	100,000.

Das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in dieser Steinkohlensorte ist genau wie 1 : 1. —

2te Sorte: von Glasgow.

Diese Splintkohle kommt in dem Glasgow coalfield in Gesellschaft der *Cherrykohle* vor. Das fünfte Lager besteht gewöhnlich ganz aus der erstern Art. Sie ist wegen ihrer An-

wendbarkeit im Fabrikwesen und in der Haushaltung sehr hochgeschätzt.

Ihre Farbe ist schwarz, etwas ins Braune ziehend; Ansehen glänzend, schwer zerbrechlich; der Bruch uneben, splittrig; specifisches Gewicht 1,307.

Aus der Bestimmung der Asche ergab sich:

I.	0,214 Kohle	hinterliessen	0,0024 Asche
II.	0,238 „	„	0,0027 „
	0,452		0,0051

was 1,128 p. C. entspricht.

Die Analyse dieser Kohle wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt, und folgende Resultate erhalten:

I.	0,2798	Kohle gaben	0,838	Kohlens. und	0,1401	Wasser
II.	0,2596	„ „	0,7818	„ „	0,1272	„
III.	0,2378	„ „	0,7115	„ „	0,1171	„

was in 100 Theilen ausgedrückt Folgendes giebt:

Kohlenstoff	82,813	83,230	82,730
Wasserstoff	5,562	5,442	5,469
Sauerstoff und Stickstoff	10,497	10,200	10,673
Asche	1,128	1,128	1,128
	100,000	100,000	100,000.

Das Verhältniss der Kohlenstoffatome zu denen des Wasserstoffes in dieser Kohle ist wie 1,231 : 1,000 oder wie 5 : 4. Jedenfalls scheint die chemische Zusammensetzung dieser sogenannten Splintkohle sehr von dem abzuweichen, was sie ihrem äussern Charakter nach verspricht.

II. Art. *Cannel-Kohle.*

1ste Sorte: von Lancashire.

Diese Sorte kommt von Wigan, wo sie schon seit langer Zeit zu Tage gefördert wird. Von ihrer Fähigkeit, Politur anzunehmen, hängt ihre Verwendung zu Spielwerk, Geräthen und dergleichen ab.

Die Farbe ist graulich-schwarz, stark glänzend; der Bruch grobmuschlich; ist nicht so hart als die Splintkohle und zersägbar; specifisches Gewicht 1,319.

Bestimmung der Asche:

I.	0,1706	Kohle hinterliessen		0,0043	Asche
II.	0,1825	„	„	0,0047	„
	0,3531			0,0090	

welches 2,548 p. C. beträgt.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurde erhalten:

I.	0,2937	Kohle	gaben	0,890	Kohlens.		
II.	0,3178	„	„	0,962	„	und 0,1624	Wasser
III.	0,2819	„	„	0,8545	„	„ 0,1432	„

oder in 100 Theilen:	I.	II.	III.
Kohlenstoff	83,789	83,698	83,808
Wasserstoff		5,677	5,643
Sauerstoff und Stickstoff		8,077	8,001
Asche	2,548	2,548	2,548.

Das Atomverhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff ist in dieser Kohle wie 1,207 : 1,000 oder 6 : 5.

2te Sorte: von Edinburgh.

Diese Kohle wird in Schottland *Parrotkohle* (Papageikohle) genannt, weil ihre Theilchen beim Erhitzen mit einem krachenden Geräusch von einander fliegen. Sie kommt in sehr vielen Gängen der Edinburgher Kohlen-Mienen vor. Sie zersplittert leicht, und man findet mitunter ziemlich wohlerhaltene Abdrücke von *Stigmaria ficoides* in derselben.

Die Farbe ist schwarz ohne grau; ihr Ansehen nähert sich dem Glänzenden; unvollkommen muschlicher Bruch; zerreibbar und zerbrechlich; specifisches Gewicht 1,318.

Die Bestimmung der Asche gab:

I.	0,2007	Kohlen liessen	an	Rückstand		0,0295	Asche
II.	0,1858	„	„	„	„	0,0268	„
	0,3865					0,0563	

entsprechen 14,566 p. C.

Die Analyse mit chromsaurem Blei gab:

I.	0,3022	Kohle	gaben	0,737	Kohlens.	und	0,1468	Wasser
II.	0,294	„	„	0,7205	„	„	0,1434	„

Der Ausdruck für 100 Theile ist:

	I.	II.
Kohlenstoff	67,434	67,760
Wasserstoff	5,394	5,416
Sauerstoff und Stickstoff	12,606	12,258
Asche	14,566	14,566
	100,000	100,000.

Das Atomverhältniss des Kohlenstoffes zum Wassersto dieser Kohle ist wie 1,020 : 1,000 oder 1 : 1. Diess we von der Cannelkohle von Lancashire ab, stimmt aber mit Splintkohle von Wylam Banks bei Newcastle überein. Z schen Splint- und Cannelkohle herrschte jederzeit eine gr Aehnlichkeit, welche nun auch durch obige Resultate un stützt wird.

III. Art. *Cherry-Kohle.*

1ste Sorte: von Jarrow bei Newcastle.

Diese Steinkohlensorte kommt in jeder Kohlenmiene n oder weniger vor, indem sie oft Lager und Durchgänge mitten anderer Kohlen bildet. Das der Analyse unterwor Muster war von einem dünnen Streifen genommen, durch w chen man bei dem Vertiefen eines Schachtes gekommen w

Farbe ein schönes, sattes Schwarz; Ansehen harzähn glänzend; Längenbruch gerade, uneben; Querbruch muschl nicht sehr hart und leicht zerbrechlich; specifisches Gew 1,266.

Die Asche bestimmt wie gewöhnlich:

I.	0,2567	Kohle hinterliessen	0,0045	Asche
II.	0,3457	„ „	0,0056	„
	0,6024		0,0101	

betragend 1,676 p. C.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

I.	0,4164	Kohle gaben	1,2755	Kohlens. und	0,1895 Was
II.	0,3114	„ „	0,9573	„ „	0,1414

in 100 Theilen giebt diess:

	I.	II.
Kohlenstoff	84,694	84,998
Wasserstoff	5,054	5,043
Sauerstoff und Stickstoff	8,576	8,283
Asche	1,676	1,676
	100,000	100,000.

Atomverhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff in d ser Kohle wie 1,370 : 1,000 oder 4,110 : 3,000.

2te Sorte: von Glasgow.

Der grösste Theil der von Glasgow bezogenen Kohle steht aus dieser Sorte, welche die Hauptmasse der oberen L bildet.

Farbe gagatschwarz; Ansehen nicht so glänzend als bei
r Jarrowkohle; in ihren anderen Charakteren stimmt sie mit
nen der vorhergehenden Species ganz überein, specifisches
wicht 1,268.

Bestimmung der Asche:

I.	0,2410	Kohle hinterliessen		0,0035	Asche
II.	0,1810	„	„	0,0025	„
	0,4220			0,0060.	

eses kommt 1,421 p. C. gleich.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

	0,278	Kohle	gaben	0,8148	Kohlens.	und	0,1379	Wasser
.	0,308	„	„	0,9073	„	„	0,1494	„
I.	0,2721	„	„	0,7983	„	„	0,1338	„

Für 100 Theile bekommen wir daher:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	81,041	81,450	81,121
Wasserstoff	5,509	5,387	5,461
Sauerstoff und Stickstoff	12,029	11,742	11,997
Asche	1,421	1,421	1,421
	100,000	100,000	100,000.

Das Atomverhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff in
ieser Kohle ist wie 1,216 : 1,000 oder 6 : 5. Hier findet
ich also wieder ein Unterschied in den Analysen der 2 ver-
chiedenen Sorten derselben Steinkohlenart.

IV. Art. *Caking-Kohle.*

1ste Sorte: von Garesfield bei Newcastle.

Das Musterstück war von einem der untersten Striche der
Newcastler Kohlenminen erhalten worden. Diese Kohle ist
ehr reichlich bituminöser Natur, und kocht oder schmilzt, wenn
ie erhitzt wird, von welcher Eigenschaft auch ihr Name ab-
geleitet worden ist.

Farbe schwarz; Ansehen mattglänzend, harzähnlich; Län-
sbruch grad; Querbruch uneben und feinkörnig.

Die Bruchstücke haben eine mehr oder weniger viereckige
estalt. Sie ist weich und sehr leicht zerreiblich, zersägbar;
ecifisches Gewicht = 1,280.

Bestimmung der Asche:

I.	0,2080	Kohle hinterliessen		0,0029	Asche
II.	0,2800	„	„	0,0039	„
	0,4880			0,0068	

eich 1,393 p. C.

Analyse mit chromsaurem Bleioxyd:

I. 0,2977 Kohle gaben 0,9454 Kohlens. und 0,1383 Wa

II. 0,3149 „ „ 1,0035 „ „ 0,1509 „

oder in 100 Theilen	I.	II.
Kohlenstoff	87,809	88,095
Wasserstoff	5,159	5,320
Sauerstoff und Stickstoff	5,639	5,192
Asche	1,393	1,393
	100,000	100,000.

Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff wie 1, : 1,000 oder 4 : 3.

2te Sorte: von South-Hetton.

Diese Kohle kommt in der Grafschaft Durham vor liegt unter Magnesia-Kalkstein (Dolomit). Man betrachtet als eine der besten. Ihre äusseren Merkmale stimmen mit nen der beschriebenen Sorte vollkommen überein. Specifis Gewicht = 1,274.

Bestimmung der Asche:

I.	0,2400 Kohle hinterliessen	0,0060 Asche
II.	0,2604 „ „	0,0066 „
	0,5004	0,0126

was 2,519 p. C. entspricht.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

I. 0,2929 Kohle gaben 0,8855 Kohlens. und 0,1358 Was

II. 0,2705 „ „ 0,8116 „ „ 0,1265 „

Auf 100 berechnet giebt diess:	I.	II.
Kohlenstoff	83,588	82,960
Wasserstoff	5,150	5,193
Sauerstoff und Stickstoff	8,743	9,328
Asche	2,519	2,519
	100,000	100,000.

Das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff hier dasselbe, wie in der oberen Sorte, nämlich 1,315 : 1,0 oder 4 : 3.

besseren Uebersicht und Vergleichung finden sich in fol-
nden Tafeln die Durchschnittzahlen der verschiedenen Analysen einer jeden Sorte zusammengestellt:

Tafel I.

Kohlenart.	Vorkommen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.
intk.	Wylam	74,823	6,180	5,085	13,912
	Glasgow	82,924	641	10,457	1,128
nelk.	Lancashire	83,753	5,660	8,039	2,548
	Edinburgh	67,597	5,405	12,432	14,566
rryk.	Newcastle	84,846	5,048	8,430	1,676
	Glasgow	81,204	5,452	11,923	1,421
ingk.	Newcastle	87,952	5,239	5,416	1,393
	Durham	83,274	5,171	3,036	2,519

Tafel II.

Kohlenart.	Vorkommen.	Sauerstoffmenge, nöthig zur vollkommenen Verbrennung von 100 Th. Kohle, nachdem der in derselben schon enthaltene Sauerstoff abgezogen ist.	Relative Wärmemenge, welche ein gleiches Gewicht Kohle ausgiebt, die Kohle von Edinburgh = 100,000.	Relative Wärmemenge, welche ein gleiches Maas Kohle ausgiebt, die Kohle von Edinburgh = 100,000.
intk.	Wylam	240,1	110,34	108,99
	Glasgow	250,5	115,12	104,15
nelk.	Lancashire	256,4	117,83	117,91
	Edinburgh	217,6	100,00	100,00
rryk.	Newcastle	253,9	116,68	112,07
	Glasgow	244,0	112,12	107,78
ingk.	Newcastle	266,7	122,56	119,03
	Durham	250,2	114,98	111,13

Die erste Tafel bedarf keiner Erklärung. Die zweite enthält in ihrer ersten Columne diejenige Menge Sauerstoff, welche 100 Theile der verschiedenen Kohlenarten zur vollständigen Verbrennung aus der Luft aufnehmen müssen. Durch diese Sauerstoffmenge wird der relative Brennwerth einer jeden Kohlenart ausgedrückt, wenn man annimmt, dass die von einem verbrennlichen Körper entwickelte Wärme im Verhältniss zu der Sauerstoffmenge steht, welche bei seiner vollkommenen Verbrennung verzehrt werden muss. Dasselbe Verhältniss auf Gewichte berechnet, ist in der zweiten, und mit Beziehung auf das Volumen in der dritten Columne gegeben. Zum Beispiel: 100 Maass Cannel-Kohle von Lancashire geben eine durch die Zahl 17,91 ausgedrückte grössere Wärmemenge, als ein gleiches Volumen Edinburgher Kohle; und 100 Gewichtstheile von der erstern Kohle übertreffen die letztere an ausgegebener Hitze um den Betrag von 17,83.

II.

Ueber die Anwendung des chromsauren Bleioxydes bei der Analyse organischer Körper.

Von

THOMAS RICHARDSON.

Das chromsaure Blei kann man durch Niederschlagen eines Bleisalzes mit doppelt chromsaurem Kali darstellen. Der Niederschlag muss ganz vorzüglich gut ausgewaschen und getrocknet werden. Das getrocknete Salz wird sodann in einem reinen hessischen Tiegel sorgfältig bis zum Schmelzen geglüht. Der ausgegossene Fluss wird gepulvert, und ist nun zur Analyse verwendbar. Wenn das Salz gehörig geschmolzen war, so zieht es nachher nicht so leicht Feuchtigkeit an, als diess in dem andern Falle geschehen würde, und besitzt sodann einen grossen Vorzug vor dem Kupferoxyd. Ehe man das gepulverte Salz verwendet, ist es hinlänglich, wenn man es zuvor eine Zeit lang an einen warmen Ort stellt. Die Mischung mit dem organischen Stoffe, der analysirt werden soll, wird genau auf dieselbe Weise gemacht, wie mit Kupferoxyd, nur muss man Sorge tragen, sie möglichst innig zu machen, da

hier jedes Mal in gleichen Raumtheilen der Verbrennungsröhren eine grössere Menge des organischen Stoffes auf einmal der Wirkung der Hitze ausgesetzt wird, als diess bei Anwendung von Kupferoxyd der Fall ist. Die Verbrennungsröhren, deren man sich hierbei bedient, haben etwa 25 Centimeter Länge und 1,0 bis 1,1 Centimeter Durchmesser. Es ist fast überflüssig, auf eine möglichst allmählige Ausführung der Verbrennung aufmerksam zu machen.

Die Anwendung des chromsauren Bleioxydes erlaubt uns viel grössere Quantitäten einer Substanz der Analyse zu unterwerfen, als bei Kupferoxyd, was von seinem grossen specifischen Gewicht herrührt. Während der ganzen Verbrennung entwickelt sich Sauerstoffgas aus der Oeffnung des Kaliappartes, was von einer grossen Neigung des chromsauren Salzes herrührt, in ein basisches Salz verwandelt zu werden. Dieser Umstand, und überhaupt die grosse Menge des in diesem Salze enthaltenen Sauerstoffes, machen seine Anwendung zur Verbrennung solcher Körper, die verhältnissmässig eine grosse Menge Kohlenstoff enthalten, und deshalb nur schwierig vollkommen verbrannt werden, in hohem Grade vortheilhaft. Dasselbe giebt ferner ein vortreffliches Mittel zur Analyse Chlor-Brom- u. s. w. haltiger Verbindungen, da die Chlorüre, Bromüre u. s. w. des Bleies nicht flüchtig sind. Wir verdanken die Einführung dieser Körper in die organische Analyse dem Hrn. Prof. Liebig.

Die folgende Analyse, welche von gewöhnlichem Zucker gemacht wurde, kann als Beweis der mit diesem Verbrenner zu erreichenden Genauigkeit dienen:

0,8166 Gramme Zucker gaben:
1,241 Kohlensäure,
0,4725 Wasser,

oder auf 100 berechnet:

		Theorie:
Kohlenstoff	42,02	42,403
Wasserstoff	6,40	6,390
Sauerstoff	51,58	51,207
	100,000	100,000.

III.

Auffindung kleiner Mengen von Chlormetallen in grossen Mengen von Brommetallen.

Die Auffindung von kleinen Mengen eines Chlormetalls in grossen Mengen eines Jod- oder Brommetalls ist bis jetzt kaum möglich gewesen, was um so unangenehmer war, als es demzufolge kaum eine Methode gab, die Verunreinigung des käuflichen Jodnatriums und Bromnatriums mit Kochsalz zu entdecken. Die zu beschreibende Methode verdankt man H. Rose *).

Wird Bromnatrium mit überschüssigem chromsaurem Kali gemengt, und das Gemenge mit Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich reines Brom, das in einem Ueberschusse von Ammoniak sich zur farblosen Flüssigkeit löst. Behandelt man auf gleiche Weise Chlornatrium, so erhält man chromsaures Chromchlorid, das sich in Ammoniak zur gelbgefärbten Flüssigkeit auflöst, in welcher man die Gegenwart des Chroms leicht nachweisen kann.

Um ein Brommetall auf Chlormetall zu prüfen, mengt man es mit überschüssigem chromsaurem Kali, schüttet das Gemenge in eine kleine Retorte, in deren Vorlage sich überschüssiges Ammoniak befindet, giesst Schwefelsäure im Ueberschusse auf das Gemenge und erhitzt dasselbe gelinde.

Bei 0,012 Gr. Chlornatrium gemengt mit 0,640 Bromnatrium, erhielt der Verf. schon Anzeigen von Chromsäure im Ammoniak, zwar noch nicht durch die gelbe Färbung, sondern dadurch, dass er den Rückstand vor der Eindampfung der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre prüfte. 0,053 Grm. Chlornatrium mit 0,580 Grm. Bromnatrium gaben eine deutlich gelbgefärbte ammoniakalische Flüssigkeit.

Zur quantitativen Scheidung des Broms und Chlors ist diese Methode nicht geeignet.

Wird Jodkalium mit überschüssigem chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich nur Jod, und bei Behandlung eines Gemenges von Jodkalium mit etwas Chlorkalium oder Chlornatrium erhält man kein chromsaures Chrom-

*) Pogg. Annal. Bd. XXXX. S. 632.

chlorid, sondern nur Chlor, und später Jod. Nur wenn die Menge des Chlors überwiegend ist, zeigt sich chromsaures Chromchlorid.

Demzufolge ist es nicht möglich, einen Gehalt von Chlorkalium im Jodkalium auf diese Weise zu entdecken.

Die beste Weise, Jodkalium auf kleine Mengen von Chlorkalium zu untersuchen, ist folgende, auf die Schwerlöslichkeit des Jodsilbers im Ammoniak gegründete: Man setzt zur Auflösung des Salzes so lange salpetersaure Silberlösung, als noch ein Niederschlag entsteht, und darauf Ammoniak im Ueberschusse. Entsteht nach dem Umschütteln und Filtriren in der filtrirten Flüssigkeit durch Uebersättigung vermittelst Salpetersäure nur eine Opalisirung, so war das Jodkalium entweder ganz oder doch fast rein von Chlormetall, dessen Gegenwart sich nach der Uebersättigung durch Salpetersäure durch einen Niederschlag von Chlorsilber zeigen würde.

IV.

Reactionen des essigsauren, salzsauren und kohlensauren Ammoniaks auf einige schwerlösliche und unlösliche Salze.

Folgende Angaben sind hierüber von Weppen *) gemacht worden:

I. Essigsaures Ammoniak.

Der Liquor ammonii acetici der Preuss. Pharmacopöe wurde mit den Körpern bei 15° bis 40° R. unter öfterem Umschütteln in Berührung gesetzt.

1) Kohlensaures Bleioxyd aus essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron gefällt, ausgesüsst und getrocknet, löst sich in essigsaurem Ammoniak. Beim Abdampfen erhält man Krystalle von essigsaurem Ammoniak.

2) Schwefelsaurer Baryt löst sich in essigsaurem Baryt bei einer dem Kochpuncte der Flüssigkeit nahen Temperatur in geringer Menge auf. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt noch heiss mit salzsaurem Baryt und Schwefelsäure geringe in Salpetersäure unlösliche Niederschläge. Auch kohlensaures Natron fällt den aufgelösten Baryt.

*) Archiv d. Pharmacie. 2. Reihe. Bd. IX. S. 236.

3) Schwefelsaures Bleioxyd wird aufgelöst. Wenn man essigsaures Bleioxyd mit Schwefelsäure fällt, und dann essigsaures Ammoniak zusetzt, so löst sich der Niederschlag wieder auf. Setzt man gleich Anfangs das Letztere zum Bleisalz, so entsteht durch eine geringe Menge von Schwefelsäure kein Niederschlag. Es wird demnach das Bleioxyd aus Flüssigkeiten, welche essigsaures Ammoniak enthalten, durch Schwefelsäure nicht so vollkommen gefällt, als ohne dasselbe. Wenn man die Auflösung des schwefelsauren Bleioxyds in essigsaurem Ammoniak bei gelinder Wärme zur Trockne bringt, so löst sich der Rückstand wiederum gänzlich durch ein wenig Wasser. Erhitzt man stärker, so entweicht erst Ammoniak, dann saures essigsaures Ammoniak, und schwefelsaures Blei bleibt zurück.

4) Phosphorsaures Bleioxyd wird von essigsaurem Ammoniak stärker aufgelöst, als von reinem Wasser. Wenn man gleiche Mengen desselben mit Wasser und essigsaurem Ammoniak digerirt, dann erkalten lässt und filtrirt, so giebt die erste Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser sogleich keinen Niederschlag, während die letzte sich augenblicklich braun färbt.

5) Oxalsaures Bleioxyd. Setzt man zu einer Auflösung von essigsaurem Blei essigsaures Ammoniak in einigermaassen bedeutender Menge, und macht selbst die Flüssigkeit durch Ammoniak alkalisch, so wird doch das Blei durch oxalsaures Ammoniak nicht völlig ausgefällt, denn die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird noch durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Diess kann bei Analysen von Bedeutung sein, da man das oxalsaure Ammoniak als bestes Fällungsmittel des Bleies betrachtet.

6) Schwefelsaurer Kalk wird von essigsaurem Ammoniak sehr bedeutend aufgelöst, besonders wenn er aus salzsaurem Kalk frisch durch Schwefelsäure gefällt und ausgesüsst ist. Eine Unze löst sehr nahe zehn Gran auf.

7) Quecksilberchlorür wird durch Digestion mit essigsaurem Ammoniak grau, selbst wenn letzteres etwas sauer reagirt, und zwar tritt diese Reaction sehr bald ein. Die überstehende Flüssigkeit enthält alsdann Quecksilberchlorid, da sie mit Jodkalium einen deutlichen rothen Niederschlag und nach Ansäurung mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag giebt.

II. Salzsaures Ammoniak.

1) Kohlensaures Bleioxyd wird von Salmiak bei Digestion von 10° bis 40° Reaum. aufgelöst.

2) Schwefelsaures Bleioxyd löst sich durch Digestion, wie auch Vogel angegeben. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzt Krystalle von Chlorblei ab.

3) Schwefelsaurer Kalk wird von Salmiak durch Digestion in viel grösserem Verhältnisse aufgelöst, wie von reinem Wasser, aber doch nicht so stark, wie vom essigsauren Ammoniak.

III. Kohlensaures Ammoniak.

1) Schwefelsaurer Baryt wird durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak nicht wie der Gyps zersetzt.

2) Schwefelsaures Bleioxyd wird durch kohlensaures Ammoniak zersetzt.

3) Buchner hat gezeigt, dass das Quecksilberchlorür durch Aetzammoniak in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber zersetzt wird. Mit kohlensaurem Ammoniak erhält man dasselbe Resultat. — Quecksilberoxyd löst sich in kohlensaurem Ammoniak theils, theils verbindet es sich damit zu einem weissen Körper, welcher selbst durch Kochen sich in Salpetersäure nur sehr schwer, in Königswasser aber leicht auflöst.

V.

Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die kohlensauren Verbindungen der Alkalien und Erden, und über die der Kohlensäure auf Sulfhydrate; so wie über das Verhalten der Hydrothionsäure zu den Auflösungen mehrerer anderer Salze

ist von F. A. Buchner jun. eine interessante und besonders für den Analytiker wichtige Arbeit erschienen (Buchner's Repertor. 2. Reihe. Bd. XI. S. 19). Die Resultate dieser Abhandlung, welche der Verfasser am Schlusse derselben mittheilt, sind folgende:

1) Dass der Schwefelwasserstoff fähig ist, zersetzend auf die einfachen, wie auf die doppeltkohlensauren Verbindungen der Alkalien und Erden, wenn sie in Wasser aufgelöst oder

darin suspendirt sind, sowohl bei gewöhnlicher Temperatu
wie bei der Kochhitze des Wassers einzuwirken, und dass die Zersetzung sogar eine vollständige sein kann, wenn die Ei wirkung des Schwefelwasserstoffs andauernd geschieht. bildet sich hierbei zuerst ein Sulfhydrat, welches beim Erwä men an der Luft sehr bald in ein Hyposulphit übergeht.

2) Dass auch die Kohlensäure bei ihrer Einwirkung a Auflösungen von Sulfhydraten dieselben zersetzen kann, u zwar leichter und schneller, als die Hydrothionsäure die Ca bonate. Geschieht diese Zersetzung an der Luft und in d Wärme, so verwandelt sich dabei ein Theil des Sulfhydrats ein Hyposulphit.

3) Dass Kohlensäure und Hydrothionsäure, wenn sie gleicher Zeit mit einer ihnen dargebotenen Basis in Berühru kommen, auch beide zu gleicher Zeit darauf einwirken, u sich nach dem Grade ihrer respectiven Verwandtschaft un dieselbe theilen.

4) Endlich dass Schwefelwasserstoff ausser den Carbon ten auch noch mehrere andere Sauerstoffsalze theilweise ze legt, dass aber Haloidsalze dadurch gar nicht verändert werd

---

Mittheilungen vermischten Inhalts.

) *Kartoffeln-Stärke und Stärke-Zucker-Fabrication.*

)ie Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich lannover Lieferung 11 enthalten über diesen Gegenstand folende Notiz:

Die Verarbeitung der Kartoffel zu Stärke giebt fünf Proucte, die in mehreren Gegenden in den grösseren Handel gelan;en und beispielsweise im Herbste 1836 in Köln zu folgenden 'reisen Absatz fanden:

1) grüne Stärke per 100 Pfd. zu 2 Thlr.
2) trockene Stärke per 100 Pfd. zu 3 1/2 bis 4 Thlr.
3) Syrup per 100 Pfd. zu 3 1/2 Thlr.
4) *gebrannte* Stärke per 100 Pfd. zu 8 Thlr.
5) Stärkezucker, in Köln nicht abzusetzen.

Ein Wispel Kartoffeln liefert 500 Pfund grüne (feuchte) ;ärke; 250 Pfd. dieser Stärke geben einen Zentner trockenen ucker, welcher in der Gegend von Berlin für 13 bis 14 Thlr. ı verkaufen war. Der Werth der als Viehfutter zu benuz:nden Abgänge soll alle Fabricationskosten an Zuthaten, Feu'ung und Arbeitslohn decken; denn mit den Abfällen von ei:m Wispel Kartoffeln, welche mit Dampf gekocht wurden, sind 0 Stück Rindvieh, oder eine verhältnissmässige Zahl von ferden, Schafen, Schweinen, besser gefüttert, als solches mit er Schlempe einer gleichen zum Branntweinbrennen verarbeiten Quantität Kartoffeln zu beschaffen gewesen wäre. (Ueber e Art der Zubereitung dieses Futters liegen nähere Notizen or.) Der *Stärkezucker* wird in der Bäckerei, Brauerei, Ver-

besserung ausländischer Weine, Bereitung künstlicher Weine und Liqueure verwendet; und da die Fabricationskosten desselben für 100 Pfund Kartoffeln etwa 4 Ggr. 3 Pf. betrugen, so sind 100 Pfund Kartoffeln zu einem Preise von 16 bis 18 Ggr. verwerthet. — *Gebrannte* Stärke ist ein neues, erst seit Kurzem, namentlich in Kattun-Fabriken, Anwendung findendes Product. Das Brennen trockner Stärke geschieht in einem Cylinder von starkem Eisenblech (1 Fuss Durchmesser, 4 Fuss Länge, 200 Pfund fassend), welcher über dem Feuer langsam gedreht wird. Die Farbe der gebrannten Stärke ist hellbraun, sie verliert gegen trockene reichlich $\frac{1}{3}$ am Gewicht, wird aber mehr als doppelt so hoch bezahlt. Die Art der Anwendung gebrannter Stärke soll noch geheim gehalten werden.

---

2) *Neue Verbindung von Bleioxyd mit Kohlensäure und Wasser.*

Diese Verbindung ist von Bonsdorff entdeckt worden. Man erhält sie, wenn man Bleioxyd mit Wasser übergossen längere Zeit stehen lässt; das Bleioxyd schwillt dabei auf und zerfällt zu einem in der Flüssigkeit sich leicht aufschlämmenden Stoff. Auf folgende Weise wird sie als eine aus Krystallschuppen bestehende Vegetation erhalten. Eine reine Bleischeibe wurde in einer Glocke mit feuchter Luft aufgehangen, so dass sie sich suboxydirte. Es wurde dann eine Stelle rein geschabt und die Scheibe mit einer sechs Zoll hohen Lage von lufthaltigem destillirtem Wasser bedeckt. Darauf schoss eine Vegetation ein, die aus dem Hydrocarbonat bestand. Als diese zerrieben und auf der Scheibe ausgebreitet worden war, erzeugte sich an jedem Puncte eine neue Vegetation. Die Zusammensetzung der Verbindung fand sich folgendermaassen:

Bleioxyd	86,51
Wasser	3,55
Kohlensäure	9,93

entsprechend der Formel $\dot{Pb}\,\dot{H} + \dot{Pb}\,\ddot{C}$. Die Verbindung deckt nicht. Wenn man also durch Behandlung von Blei mit Wasser an der Luft Bleiweiss bereiten kann, so muss das Hydrocarbonat sich allmählig an der Luft in gesättigtes kohlensaures Bleioxyd verwandeln.

Pogg. Annal. 1837. No. 2.

---

3) *Selbstentzündung von Schwefelmetallen.*

Anthon*) beobachtete an Schwefelblei, das durch Fäl-
ıg von salpetersaurem Bleioxyd mittelst Schwefelstrontium, so
e an Schwefeleisen, das durch Zusammenschmelzen von
ıwefelkalium und nachheriges Auswaschen dargestellt wor-
ı, die Eigenschaft sich selbst zu entzünden, als sie, um zu
ɔknen, einer Temperatur von 45 bis 50⁰ ausgesetzt wurden.
s Schwefelblei entzündete sich, als es dem trockenen Zu-
ıde nahe war, und glimmte länger als eine Stunde fast,
ıhdem es zur Abkühlung einer niedrigen Temperatur ausge-
zt worden war, wobei es sich in schwefelsaures Blei um-
lerte. Wenn auf das entzündete Pulver gehaucht wurde, ver-
hrte sich das Glühen.

---

4) *Mischungen zu gefärbtem Feuer.*

Folgende Vorschriften werden von **Anthon****) als billig
d praktisch empfohlen.

Grün.

Statt des chlorsauren Baryts kann man sich auch mit Vor-
eil des salpetersauren bedienen.

1) 60 salpetersaurer Baryt
14 Schwefel
40 chlorsaures Kali.

---

2) 38 salpetersaurer Baryt
10 chlorsaures Kali
6 Kohle.

---

3) 6 salpetersaurer Baryt
1 Schwefel
2 chlorsaures Kali
$\frac{1}{2}$ Kohle.

Roth.

Statt der Strontiansalze kann man sich theils (nach **Meyer**)
es kohlensauren Kalks, theils des Cölestins bedienen:

*) Buchn. Repertor. 2. R. Bd. IX. S. 250.
**) Buchn. Repertor. 2. R. Bd. IX. S. 251.

1) 3 Cölestin
2 Schwefel
5 chlorsaures Kali.

2) 3 kohlensaurer Kalk
2 Schwefel
6 bis 8 chlorsaures Kali.

Es versteht sich, dass die Mischung mit der gehörigen Vorsicht vorgenommen werden muss.

---

5) *Carragaheenschlichte* *).

Man hat in neuerer Zeit mehrere Zubereitungen zum Schlichten der Kette in der Leinen- und Baumwollenweberei empfohlen, wobei die Absicht war, eine Schlichte zu erhalten, durch welche auch in trockenen Arbeitsräumen dem Garnfaden die nöthige Geschmeidigkeit bewahrt würde. So ist vorgeschlagen, der gewöhnlichen Mehl-Schlichte salzsauren Kalk zuzumischen, welcher bekanntlich die Feuchtigkeit der Luft anzieht, und somit in der That das völlige Austrocknen der Schlichte verhindert, aber dagegen auch den Kamm oder das Blatt auf eine unangenehme und nachtheilige Weise verunreinigt. Abkochungen von Leinsamen und von isländischem Moose haben eben so wenig vollkommen entsprochen, indem namentlich die letztere durch ihre gelbe Farbe bei weisser Waare nachtheilig ist. — Kürzlich hat Herr Hofrath Tromsdorff in Erfurt die Gallerte des *Carragaheen* oder *irländischen Mooses* (Fucus crispus, Linné; Sphaerococcus, Agardh) als Zusatz zur Schlichte angerathen. Die genannte Pflanze wächst in grosser Menge an den Küsten des atlantischen Meeres, namentlich an jenen Grossbrittaniens. Getrocknet, wie sie im Handel vorkommt, und z. B. in den Apotheken gefunden wird, ist sie durchscheinend und von weisslicher Farbe; sie erweicht im Wasser, und liefert beim Kochen mit demselben eine grosse Menge Gallerte (bedeutend mehr als das isländische Moos), indem nur ein sehr geringer unaufgelöster Rückstand bleibt. Diese Gallerte ist farblos und hält sich ausnehmend lange (einige

*) Aus den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover 11. Lieferung.

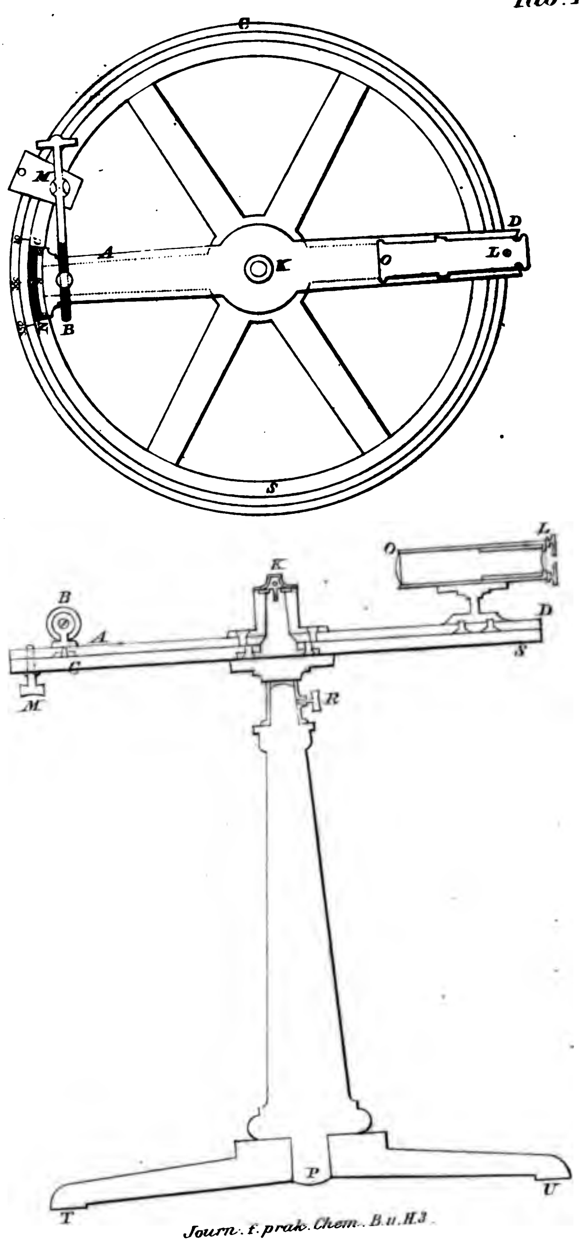
Wochen) in dickem, unverändertem Zustande. Der Schlichte zugesetzt, verleiht sie den Garnfäden eine besondere Geschmeidigkeit und Elasticität, was besonders bei schlechten Garnen, oder solchen, die beim Färben stark angegriffen sind, von grossem Nutzen ist. — Auf Veranlassung der über diesen Gegenstand öffentlich bekannt gewordenen Nachrichten hat die Direction des Gewerbe-Vereins mehrfache Versuche mit Carragaheen-Schlichte in hiesigen Weber-Werkstätten veranlasst. Die Resultate waren im Ganzen günstiger Art; insbesondere haben die durch gefällige Vermittelung des Hrn. Factors und Diaconus Lohse im hiesigen städtischen Werkhause gemachten Proben, bei welchen mit vorzüglicher Umsicht und Aufmerksamkeit verfahren ist, Folgendes gelehrt: Die Carragaheen-Schlichte ist für die Leinweberei sehr zu empfehlen, denn 1) braucht man damit das Garn nicht so stark als sonst zu schlichten; 2) wird der Faden geschmeidiger und elastischer, als von gewöhnlicher Schlichte; 3) behält das Garn diese Geschmeidigkeit sehr lange, indem die aus Carragaheen bereitete Gallerte etwas Klebriges und gleichsam Fettartiges besitzt, wodurch der Weber das Fett, dessen er sich bei der gewöhnlichen Schlichte bedienen muss, beinahe ganz ersparen kann; 4) hat die neue Schlichte die angenehme Eigenschaft, dass bei Anwendung derselben der Kamm oder das Blatt sich leichter zwischen dem Garne hin und her bewegt, wodurch mancher ungleiche Faden, der bei gewöhnlicher Schlichte abgerissen sein würde, unbeschädigt durchschlüpft. Folgende Methode wurde als die zweckmässigste zur Zubereitung der Schlichte erprobt: Man nimmt ein Loth Carragaheen, giesst ein Quartier Wasser darauf, lässt es zwölf Stunden lang stehen, schüttet hierauf noch zwei Quartier Wasser hinzu, kocht das Ganze in einem reinen Topfe auf gelindem Feuer anderthalb Stunden lang, und seihet es durch ein Tuch. Die Gallerte, welche man auf solche Weise erhält, ist ausgezeichnet schön, und behält sehr lange ihre Consistenz. Man nimmt eine Schale, bereitet darin die gewöhnliche von Mehl gekochte Schlichte so zu, als ob man mit derselben schlichten wollte; setzt aber für weiches Garn ein Viertel, für hartes Garn die Hälfte Carragaheen-Gallerte zu, mischt beides gut durch einander und bedient sich der Mischung nach der sonst beim Schlichten üblichen Weise.

6) *Leder mit Heidelbeerpflanze gegerbt* *).

Der Lederfabricant Herr Siebel zu Münden hat auf Ve
anlassung des dortigen Local-Gewerbe-Vereins mit glücklich
Erfolge die Anwendung der Heidelbeerpflanze zum Gerben ve
sucht. Drei mit diesem Materiale zubereitete Felle, nämlich
braunes Kalbfell, ein schwarzes Kalbfell und ein braunes Zi
genfell sind von der Direction des Gewerbe-Vereins zw
gründlichen Sachverständigen zur Begutachtung vorgelegt wo
den, welche ein sehr günstiges Urtheil darüber fällten. Na
einer von Herrn Siebel gemachten Mittheilung verfuhr de
selbe bei der Anwendung des Heidelbeerstrauches folgen
Maassen: Der in der Mitte des Maimonats völlig ausgewac
sene Strauch wurde mit der Sichel abgeschnitten, möglic
gereinigt eingebracht, auf dem Boden getrocknet, kurz ze
hackt und auf der Loh-Stampfmühle zerstossen. Letzteres ha
einige Schwierigkeit, weil die bei Eichenlohe von selbst St
findende Wendung der Masse im Stampftroge hier so lange v
einem Arbeiter verrichtet werden musste, bis durch allmähli
Nachfüllung eine hinreichende Menge des Strauchwerks eing
bracht war. Der gestampfte Strauch fühlte sich auffallend fe
tig an, und verursachte einen lackartigen Ueberzug an d
Stampfeisen. Die geringe zu dem Versuche angewendete Men
des Heidelbeerstrauchs konnte nicht so fein zerstossen werd
als diess bei einer grösseren Quantität zu erreichen sein wür
weshalb zur Extraction *siedendes* Regenwasser angewen
wurde. Nach 24stündiger Ausziehung wurden 10 Stück Kal
felle und 5 Ziegenfelle, nach dem Haaren, geschabt, zu
Einbringen in die Lohe zubereitet und mit 21 Pfund gebrüht
Heidelbeerstrauche eingetrieben. Am dritten Tage darna
zeigten sich die Felle sehr matt, weshalb sie am vierten Ta
gleich ausgeschabt und zum zweiten Male frisch mit ein
gleichen Menge eingetrieben wurden. Nach Verlauf von si
ben Tagen wurde ein Ziegenfell herausgenommen und g
trocknet; es fand sich zwar noch ungar, verhielt sich ab
noch etwas feucht und gezogen, eben so wie die in Alaun g
gerbten Felle. Nun bekamen die noch übrigen eingeweicht

*) Aus den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königrei
Hannover 11. Lieferung.

Tab. I.



Gerichtliche Chemie.

I.

*...zug eines Berichtes an die Pariser Akademie *) ... Wissenschaften, über die Papiere, durch welche ... Wegwaschen der Schrift von gebrauchten Stem-...papieren, um sie wieder zu verkaufen, so wie die Verfälschung von öffentlichen und Privatacten verhütet werden soll.*

(Commissarien: Gay-Lussac, Dulong, Deyeux, Thénard, d'Arcet, Chevreul, Robiquet; Dumas, Berichterstatter.)

...ne Commission, aus Mitgliedern der Akademie bestehend, ... sich seit einigen Jahren auf Veranlassung der französischen ...gierung mit einer Untersuchung beschäftigt über die Mittel, ... Verfälschung öffentlicher und Privatacten zu verhüten; zu ...cher Zeit hat sie mit Sorgfalt die Mittel studirt, durch wel-... die Regierung dem Bleichen gebrauchter Stempelpapiere ...gegenwirken könnte, da diese Industrie, wie man weiss, ...lich im Grossen getrieben wird, und man dadurch, zum ...ssen Nachtheile der Staatscasse, Stempelpapiere, die auf diese ...t mehrere Male gebraucht werden, zu niedrigem Preise in ... Handel bringen kann.

Um die Verfälschung von Schriften zu verhüten, hatte die ...mmission die Anwendung einer unzerstörbaren Tinte, durch ...rühren von chinesischer Tusche in mit Salzsäure ange-...ertem Wasser bereitet, vorgeschlagen.

*) Ann. d. chim. Janv. 1837.

Um das Bleichen gebrauchter Stempelpapiere zu verhüten hatte sie gerathen, die Papiere mit einer auf der Guillochirmaschine gravirten Vignette zu versehen, die mit einer zerstörbaren Tinte aus gewöhnlicher aber auf angemessene Weise verdickter Schreibtinte gedruckt werden sollte.

Angestellte Versuche haben die Zweckmässigkeit dieser Vorschläge bewiesen.

Die mit der unzerstörbaren Tinte geschriebene Schrift widerstand nicht nur allen Versuchen der Fälschung, welche von Personen angestellt wurden, die ein Interesse dabei hatten, andere Sicherheitsmaassregeln zu empfehlen, sondern die Tinte hatte auch im Verlaufe von sechs Jahren nicht die geringste nachtheilige Wirkung auf die Papiere ausgeübt.

Die zerstörbaren Vignetten auf gewöhnliches Papier gedruckt wurden vollkommen durch die Mittel ausgelöscht, durch welche man gewöhnliche Schrift zerstören kann. Sie waren mit verdicktem Tintensatz gedruckt, wie es die Akademie vorgeschlagen hatte.

Es blieben nun nur noch einige technische Schwierigkeiten zu überwinden übrig.

So standen die Sachen, als eine neue Anregung des Gegenstandes von Seiten der Regierung erfolgte. Man verlangte vorzüglich das Urtheil der Akademie über die Versuche zu hören, welche die *Direction de l'enregistrement et des domaines* angestellt hatte, und zu wissen, ob die Papiere, welche sie hatte fertigen lassen, das Bleichen gebrauchter Stempelpapiere und zugleich die Schrift-Fälschungen zu verhüten im Stande wären.

Die Akademie glaubt letztere Frage an die Spitze stellen zu müssen. Die Operation des Bleichens alter Stempelpapiere nämlich kann nur fabrikmässig und mit wohlfeilen Mitteln betrieben werden, denn jeder Bogen macht einige Kosten, und wenn er gebleicht ist, muss er wohlfeiler verkauft werden als ein neuer. Eine geringe Schwierigkeit schon würde also diesem Handel ein Ende machen. Anders ist es bei den Schriftfälschungen. Hier müssen grosse Hindernisse entgegengestellt werden, um die Geschicklichkeit derer zu vereiteln, die ein grösseres Interesse leitet, und die auf ihr Verbrechen Zeit, Kosten und Mühe wenden können.

§. 1. *Untersuchung der von der Regierung vorgelegten Sicherheitspapiere.*

Das französische Stempelpapier hat drei Unterscheidungsmerkmale: in der Mitte des Bogens das französische Wappen als Wasserzeichen, oben und rechts einen trockenen Stempel und einen Stempel mit Druckerschwärze. Diese Sicherungsmittel sind ganz trüglich. Jede mit gewöhnlicher Tinte auf solches Papier geschriebene Schrift lässt sich mit Leichtigkeit auslöschen, ohne eine Spur zu hinterlassen und ohne dass die drei Stempel die mindeste Veränderung erleiden. Wenn dagegen die Stempel zerstörbar, d. h. mit einer der gewöhnlichen Schreibtinte gleichen Schwärze gedruckt wären, oder wenn das Stempelpapier ganz mit einem mittelst gewöhnlicher Tinte gedruckten Muster bedeckt wäre, so könnte man die Schrift nicht mehr ausbleichen, ohne das Muster selbst zu zerstören, und dann verlöre das Stempelpapier seine Eigenthümlichkeit.

Statt also das Stempelpapier mit unzerstörbaren Stempeln zu bedrucken, muss man es im Gegentheil mit solchen versehen, die in gewissem Grade zerstörbar sind.

Die Regierung, diess erkennend, suchte nunmehr die von der früheren Commission vorgeschlagenen Sicherungsmittel mit der Anwendung von Formpapier zu vereinigen, und auf diese Weise entstand eine Reihe von Versuchen, welche der Finanzminister der Akademie vorlegte.

Die Commission hatte vorgeschlagen, den gewöhnlichen Tintensatz zu verdicken, und diese Schwärze auf das zum Stempelpapier bestimmte Papier mit Hülfe einer auf der Guillochirmaschine gravirten Walze aufzudrucken. Dieses Papier mit einem trockenen Stempel versehen, würde die vollkommene Sicherheit gewährt und das Bleichen unmöglich gemacht haben.

Allein die Stempeladministration hatte sich bis dahin nur des bogenweise mit der Hand fabricirten Papiers, des Formpapiers, bedient, und sie stand an, das von der Akademie vorgeschlagene Mittel zu ergreifen, da dieses die Anwendung von Maschinenpapier unerlässlich machte. Sie suchte daher das Verfahren der Akademie auf Formpapier anwendbar zu machen, und da Kupfer- und Steindruck zu kostspielig erschie-

nen, suchte sie das gewöhnliche typographische Verfahren zu benutzen.

Die Akademie hatte sich bei ihren Vorschlägen dadurch bestimmen lassen, dass sich eine wässrige Farbe sehr leicht auf Papier ohne Ende mit Hülfe von Walzen aufdrucken lässt; indem aber die Administration das typographische Verfahren anzuwenden suchte, musste sie die vorgeschlagene Tinte modificiren. Versucht man nämlich mit erhabenen Charakteren eine wässrige Tinte aufzudrucken, so erhält man höchst mangelhafte Abdrücke. Da nun die Buchdrucker eine fette Schwärze anwenden, so suchte auch die Administration in der Verbindung eines fetten Körpers oder Firnisses das Mittel gegen jenen Uebelstand. Da aber die gewöhnliche Tinte mit einem Firniss zusammengerieben der Einwirkung des Chlors und anderer Agentien, welche sie zerstören, zu sehr widerstehen würde, so suchte man diesem Fehler durch Zusatz einer beträchtlichen Menge Kreide zu begegnen. Wir wollen diese aus Kreide, Tintensatz und Firniss bestehende Schwärze mit dem Namen *zerstörbare Firnissschwärze* bezeichnen. Chlor und die Säuren wirken auf sie wie auf gewöhnliche Tinte, und zerstören sie in gleicher Zeit wie gewöhnliche Schrift.

Allein schon bei der ersten Prüfung der vorgelegten Proben, die mit einer typographisch aufgedruckten Vignette von dieser Schwärze bedeckt waren, zeigten sich die grossen Nachtheile, welche diese Methode mit sich führt.

Was den Druck anbetrifft, so weiss man, dass erhabene Charaktere eine Vertiefung in das Papier eindrücken, welche die Schrift auch ohne Schwärze sichtbar macht; das Papier ist an den gepressten Stellen dichter und glätter.

Es ist klar, dass diese Pressung allen Agentien widersteht, welche die Tinte oder die zerstörbare Schwärze auslöschen, und dass sie dann dem Verfälscher ein Anhalten geben würde bei der Wiederherstellung der zerstörten Vignette.

Die Akademie wird sich bei Prüfung der vorgelegten Proben überzeugen, dass nach sorgfältiger Wegnahme jeder Spur von der Schwärze der Vignette mittelst Chlor, Säuren und Alkohol die Pressung noch hinreichend ist, um jede Linie der Zeichnung zu erkennen. Eine geschickte Hand würde ihr die ursprüngliche Farbe wiedergeben können, indem sie mit der

Feder den Zügen folgt, und diess würde besonders durch die Beschaffenheit der Zeichnung selbst sehr begünstigt werden, ein Umstand, auf den wir zurückkommen werden. Diese Arbeit würde allerdings für den Handel mit gebleichtem Stempelpapier zu theuer sein, aber die Anwesenheit von Firniss in der angewandten Schwärze hebt diese Schwierigkeit sofort.

Wir haben zuvörderst, um die Wirkungen der Pressungen zu beobachten, das Papier mit Chlor und Säuren behandelt, zur Entfernung der Tinte und der Kreide, dann mit Alkohol, um den Firniss wegzunehmen. Diese Behandlung mit Alkohol würde für den Fälscher überflüssig sein, und er würde sie nicht vornehmen, und dann jeden Zug der Zeichnung theils vermöge der Pressung, theils vermöge der gelben Färbung des Firnisses, theils endlich vermöge der Durchsichtigkeit, welche er dem Papiere mittheilt, wiedererkennen.

Alle diese Umstände erklären, weshalb es uns sehr leicht gewesen ist, nachdem wir auf das uns übergebene Papier geschrieben hatten, die Schrift gänzlich zu zerstören, und dann die Vignette ganz oder theilweise wiederherzustellen. Solche Bogen wurden mit Schrift bedeckt, Personen von geübter Hand übergeben; sie zerstörten einzelne Worte, die wir ihnen bezeichnet hatten, stellten die dabei verletzten Theile der Vignette wieder her und gaben uns die Bogen in einem Zustande zurück, welcher erlaubte, die ausgelöschten Worte mit anderen beliebigen zu vertauschen. Proben liegen vor.

Man würde also auf diese Weise die theilweisen Fälschungen nicht hindern können. Die Fälschung würde blos etwas mehr Zeit und Geschicklichkeit erfordern. Es entsteht nun die Frage, ob die versuchte Methode das Bleichen der gebrauchten Stempelpapiere zu hindern vermöge?

Das Bleichen des Stempelpapiers darf nur sehr wenig kosten, wenn das Geschäft rentiren soll. Die geringste zerstörbare Vignette würde ihm also ein Ende machen, sobald die Vignette mit der Hand wieder hergestellt werden müsste. Allein diess wird bei dem vorgelegten Papiere gar nicht nöthig sein. Denn da die Schwärze, welche die Regierung angewandt hat, einen Firniss enthält, so wird man die Vignette auf einen lithographischen Stein übertragen und sie so in unendlicher Zahl auf den gebleichten Bogen wieder hervorbringen können.

Das Bleichen der Stempelpapiere würde dann blos etwas theurer werden.

Es blieb nun noch die von der Administration gewählte Vignette zu prüfen übrig, freilich nicht als Kunstwerk, sondern in Bezug auf die Schwierigkeiten, welche sie den Fälschungen entgegenstellt. Diese Zeichnung war durch ein ziemlich complicirtes Verfahren erhalten, das aber wesentlich auf dem sogenannten Medaillendruck beruht. Diese Gravirung wird durch eine Maschine hervorgebracht, welche auf der Kupferplatte parallele Linien zieht, die sich an den beleuchteten Stellen von einander entfernen, und sich einander nähern, um Schatten zu bilden, die aber ohne Unterbrechung von einem Rande der Platte zum andern fortlaufen.

Man wollte in der Mitte jedes Bogens die sitzende Figur der Gerechtigkeit, ungefähr 9 Centimeter hoch und breit, von einer Vignette umgeben, anbringen. Sie wurde nach einem erhabenen Stempel auf Kupfer in der bezeichneten Manier gravirt, von der Kupferplatte Abdrücke genommen, diese auf Holz übergetragen und dann erhaben in Holz geschnitten. Die Holzplatte wurde dann benutzt, um zuerst auf dem gewöhnlichen Wege eine vertiefte Matrize und mit Hülfe dieser die druckbaren Platten zu erhalten. Durch dieses Verfahren erhält man indessen keine Resultate, die sehr befriedigend wären, die Abdrücke stehen dem ursprünglichen Originale sehr fern. Aber selbst wenn die Kupferplatte unmittelbar auf das Papier abgedruckt werden könnte, so würde die Zeichnung zwar schwer wiederherzustellen sein wegen ihrer Feinheit und Reinheit, jedenfalls aber müsste sie doch mit grösserem Vortheile durch eine andere Zeichnung ersetzt werden können.

Die Commission hatte den Druck mittelst einer guillochirten Walze vorgeschlagen, weil die am schwersten nachzuahmenden Zeichnungen nicht die sind, auf welchen Personen u. s. w. dargestellt sind, da hier der Mangel an Symetrie die Vergleichung sehr erschwert, sondern vielmehr die einfachsten Muster, durch Linien hervorgebracht, welche sich unter bestimmten Winkeln kreuzen, und auf diese Weise eine grosse Anzahl einander ganz gleicher Figuren erzeugen, von denen das Auge eine grosse Anzahl auf einmal übersieht, und die deshalb leicht vergleichbar sind.

Auf dieser Ansicht beharrt die Commission jetzt um so mehr, nachdem sie gesehen hat, mit welcher Leichtigkeit die Gestalt der Gerechtigkeit auf dem untersuchten Papiere, nachdem sie ausgelöscht worden war, wiederhergestellt werden konnte.

Alle diese Nachtheile sind Folgen der Beibehaltung des Formpapiers.

Das typographische Verfahren bringt eine Pressung des Papiers hervor, gleicht man diese durch eine Glättung wieder aus, so giebt doch die neue Schwärze wegen ihres Firnisses die Zeichnung wieder, und endlich eignet sich die Typographie nicht gut für den Druck sehr zarter Zeichnungen, und so muss man eine minder zarte Zeichnung wählen, die sich mit Leichtigkeit nachahmen lässt.

Das versuchte Verfahren wird also nicht nur Schriftfälschungen nicht verhüten können, sondern sogar keinen Schutz gegen das Bleichen des Stempelpapiers gewähren.

Die Commission theilt nun die Resultate mit, durch welche nach ihrer Ansicht der Zweck vollkommen zu erreichen steht.

§. 2. *Bleichen des alten Stempelpapiers.*

Um das Bleichen alter Stempelpapiere völlig unmöglich zu machen, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

1) das Papier muss mit einer durch eine wässrige Tinte hervorgebrachten Zeichnung bedeckt werden, die auf keine Weise direct übergetragen werden kann;
2) die Zeichnung muss von solcher Zartheit sein, dass es der geschicktesten Hand unmöglich ist, die Züge derselben mit einer fetten Schwärze zu überziehen und auf diese Weise dann die Uebertragung auf Stein zu bewirken;
3) diese Zeichnung muss jedes Jahr geändert werden, um jeden Versuch einer Nachahmung durch die Mittel zu verhüten, mit welchen sie selbst hergestellt worden ist.

Das typographische Verfahren ist hierzu nicht geeignet. Das Einfachste würde immer sein, auf die Anwendung des endlosen Papiers, eines gravirten Cylinders und einer wässrigen Tinte zurückzukommen. Die Commission will die Zweckmässigkeit ihrer Vorschläge beweisen.

Sie hat sich überzeugt, dass die gewöhnliche Tinte mit Gips verdickt sich sehr gut zum Walzendruck eignet, und sie

legt der Akademie einige auf diese Weise erhaltene Druck vor. Sie hat ferner gesucht, die Vortheile, welche die Anwendung einer wässrigen Tinte darbietet, beizubehalten, ohne zu dem Papier ohne Ende ihre Zuflucht zu nehmen. Sie fand dass eine Maschine zum Drucke von Platten sich gleichfall eignete, um die zartesten Zeichnungen mit einer wässrige Tinte wiederzugeben. Die Regierung könnte sich also, inso fern nicht die Druckkosten entgegenstehen, der Platten statt de Walzen bedienen, oder das Maschinenpapier durch aneinander geleimte Bogen ihres Formpapiers ersetzen, und dabei sich de gewöhnlichen verdickten Tinte ohne Dazwischenkunft ein Firnisses bedienen.

Um auf typographischem Wege eine Vignette hervor zubringen, und das Bleichen gebrauchter Stempelpapiere zu ver hüten, kennt sie nur ein Mittel; es besteht darin, die Vignet mit zwei Tinten zu drucken, von denen die eine zerstörba die andere unzerstörbar wäre.

Es enthalte die Vignette z. B. auf einem Spitzengrun Hunderte von kleinen, überall zerstreuten, kreisrunden Figure und es sei jede dieser Figuren aus einer zerstörbaren und ein unzerstörbaren Hälfte gebildet, so würde dadurch das Bleich des Stempelpapiers gewiss verhütet werden.

Wenn nämlich durch das Bleichen die zerstörbaren Theile aus gelöscht worden sind, wie sollen sie wieder hergestellt wer den? Mit der Hand würde es zu theuer sein, und durch de Druck wäre es unmöglich, denn das genaue Zusammentreffe der übriggebliebenen Hälfte mit der neuen ist auf keine Weis zu erreichen.

Bei dieser Methode würde es gleichgültig sein, ob die zer störbare Tinte wässrig oder fett ist, denn der Ueberdruck würd nicht angewendet werden können.

Um ein solches Papier nachzuahmen, würde eine fabrik mässige Einrichtung nöthig sein, die nicht leicht verborge bleiben könnte.

Die Herren Didot haben erklärt, dass es unmöglich sei würde, ein Papier dieser Art nach dem Ausbleichen durch de Druck wiederherzustellen, und sie halten zugleich den Druc einer Vignette, wie wir sie vorgeschlagen haben, mit zweierl Schwärze für sehr gut ausführbar. Proben von Papieren, di

auf diese Weise mit zerstörbarer Firnissschwärze und gewöhnlicher Druckerschwärze, mit schwefelsaurem Baryt blässer gemacht, gedruckt worden sind, liegen vor.

Indessen beschränkt sich der Nutzen dieses Verfahrens blos auf die Verhütung des Bleichens gebrauchter Stempelpapiere; Schriftfälschungen würden dadurch nicht verhütet werden können.

Wenn dagegen die Regierung sich entschlösse, das Formpapier zu verlassen und Papier ohne Ende anzuwenden, so würde sie in der Anwendung des Walzendruckes ein Mittel haben, ebensowohl dem Bleichen des Stempelpapiers als den Schriftfälschungen zuvorzukommen. Dieses Mittel würde jede nöthige Garantie darbieten.

Noch ein Umstand ist zu erwähnen, der sehr häufig eintritt. Das Stempelpapier muss nämlich geeignet sein, gewöhnlichen Letterndruck aufzunehmen, denn es werden oft Schemata im Voraus auf die Bogen gedruckt, die dann mit der Hand ausgefüllt werden. Das Stempelpapier muss also der Operation des Anfeuchtens vor dem Drucke widerstehen. Versuche mit dem von der Commission hergestellten Papiere haben bewiesen, dass hierin keine Schwierigkeit liegt, die Vignetten blieben rein und scharf, und der Druck kam gut zum Vorschein.

Man kann demnach das Bleichen alter Stempelpapiere durch folgende Mittel verhüten:

1) dadurch, dass man Zeichnungen von grosser Feinheit mit der Walze auf Papier ohne Ende druckt, und sich dabei gewöhnlicher mit Gyps verdickter Tinte bedient;
2) dadurch, dass man Zeichnungen von äusserster Feinheit mit derselben Tinte auf Formpapier mittelst Platten druckt;
3) dadurch, dass man auf Formpapier mittelst der typographischen Verfahrungsweise kleine Figuren druckt, die aus zwei Theilen bestehen, von denen der eine zerstörbar, der andere unzerstörbar ist. Als unzerstörbare Tinte kann man die gewöhnliche Druckerschwärze mit einem Zusatze von schwefelsaurem Baryt, um sie blässer zu machen, als zerstörbare ein Gemenge von Hutmacherschwärze mit Kreide und Firniss anwenden.

Indessen können wir nur die beiden ersten Verfahrungsweisen unbedingt empfehlen.

§. 3. *Von den Schriftfälschungen.*

Die schwierigste Art der Fälschung und die, welche sich am leichtesten verhüten lässt, ist die, welche nur einen Theil der Schrift verfälscht. Um eine solche theilweise Fälschung auf Papieren hervorzubringen, welche mit einer zerstörbaren Vignette bedeckt sind, müsste diese Vignette entweder erhalten oder wiederhergestellt werden. Diese beiden Operationen erfordern Handgeschicklichkeit, und es würde leicht sein, sie selbst der geschicktesten Hand unmöglich zu machen.

Guillochirte Muster würden hierzu hinreichen, noch besser aber würde man den Zweck mittelst einer von Hrn. Grimpé erfundenen Maschine (molette) erreichen, welche ausserordentlich zarte und regelmässige gravirte Figuren liefert, die von den geschicktesten Personen nicht nachgeahmt werden konnten. Diese Vignetten lassen sich über die ganze Fläche des Papiers ausdehnen. Die Commission hat Versuche in dieser Art gemacht, wobei sie sich zum Drucke der fetten zerstörbaren Schwärze bediente. Aber auch mit einer wässrigen mit Gips verdickten Tinte lassen sich diese Muster bei geeigneter Einrichtung drucken. Zu den Versuchen wurde theils Papier ohne Ende, theils zusammengeleimte Bogen gebraucht.

Papiere dieser Art würden den sichersten Schutz gegen jede Möglichkeit der Schriftfälschung gewähren. Es fragt sich nun, ob nicht die theilweisen Schriftfälschungen auch durch ein typographisches Verfahren mit zwei Arten von Schwärze zu verhüten sind? Es wird diess schwer, wo nicht unmöglich sein, obwohl sich unter den Verfahrungsarten, welche die Commission durch Herrn Grimpé kennen lernte, eine befindet, die dieses System anwendbar machen könnte. Die Schwierigkeit liegt immer darin, dass die Muster, welche die Typographie hervorbringen kann, niemals von solcher Feinheit sind, dass sie nicht mit der Hand nachgeahmt werden könnten.

Liesse man das Papier, nachdem es mit zwei Tinten auf der Druckerpresse bedruckt worden wäre, zwischen ein paar sehr fein gerieften Walzen hindurchgehen, um ihm eine Pressung zu ertheilen, so würden allerdings die Fälschungen sehr erschwert werden, da die Riefen die Federzüge dessen, der die Vignette wieder herzustellen suchte, hindern würden. Unter der Loupe müsste sich der Betrug sogleich erkennen lassen.

llein eine solche Pressung vermindert die Haltbarkeit des Paiers beträchtlich, und es lässt sich schwer darauf schreiben. r letztere Uebelstand würde verschwinden, wenn man die ressung erst anbrächte, nachdem das Papier beschrieben wor-n. Allein die Pressung lässt sich durch chemische Mittel, elche das Papier anschwellen, und durch mechanische, wele die Oberfläche glätten, leicht wieder zum Verschwinden ingen. Das Verfahren musste daher aufgegeben werden.

Eine Anwendung der gepressten Muster, welche Herr rimpé vorschlug, würde die Commission gern annehmen, ist diess ein unzerstörbarer Stempel, der zu der zerstörba-n Vignette in Beziehung steht. Herr Grimpé löste diese ufgabe, indem er den Bogen mit einer zerstörbaren Vignette druckte, während der ganze Rand, in welchem sich die ignette ohne Unterbrechung fortsetzt, ohne Tinte blos als ckner Stempel eingepresst ist. Es würde gewiss leichter in, neues Stempelpapier zu fabriciren, als solches Papier nach m Bleichen wieder herzustellen.

Eine zerstörbare Vignette, die sich mit der Hand nicht chahmen lässt und nicht auf Stein übergetragen werden kann, ist alles, was man braucht, um das Bleichen alter Stem-papiere und jede theilweise Fälschung zu verhüten. Allein e Art der Fälschung ist nicht die einzige, welcher man egenzuwirken hat.

Die leichteste Art der Fälschung, und die, welche sich schwierigsten verhüten lässt, ist diejenige, wo man sich auf beschränkt, einige Worte einer Schrift zu reserviren, alles andere auslöscht, um es mit neuer Schrift zu ver-chen. Hierbei giebt man sich keine Mühe, das ganze Par zu erhalten, sondern man entfernt z. B. den ganzen obe-oder mittleren Theil eines Stempelbogens, worauf sich die mpel befinden, um nur den unteren Theil zu erhalten, der e Unterschrift und einige Worte enthält, die der Fälscher utzen will.

Diese Art der Fälschung lässt sich nur dadurch verhüten, s man dem Papiere ein unzerstörbares Kennzeichen giebt, lches so über die ganze Fläche vertheilt sein muss, dass n an dem kleinsten Stücke den Charakter des Stempelpa-rs wiedererkennt.

Von dieser Art ist das auf der Druckerpresse erzeugt Sicherheitspapier mit zweierlei Schwärze. Es ist in der Th unmöglich, auf solchem Papier die ganze Schrift auszulösche ohne zugleich den Charakter des Papiers zu zerstören, denn di mit der unzerstörbaren Tinte gedruckten Züge würden ste zurückbleiben.

Da aber der Druck mit zweierlei Schwärze blos Zeich nungen giebt, die mit der Hand nachgeahmt werden könne so bietet er in solchen Fällen keine Garantie, in welchen Ze und Geschicklichkeit an die Fälschung gewendet werden kan

Von allen Garantien gegen eine solche gänzliche Fälschung liegt die sicherste in der Anwendung der von der Akademi vorgeschlagenen unzerstörbaren Tinte. Mit dieser sind alle Pa- piere gut, ohne dieselbe erreichen sie alle ihren Zweck nicht Sie sollte also ganz allgemein eingeführt werden. Leider is sie bis jetzt fast gar nicht in Anwendung gekommen.

Will man aber ein Sicherheitspapier haben, das so vie als möglich die Fälschungen verhütet, so muss man die scho vorgeschlagenen Mittel dazu benutzen. Wenn man z. B. ei Papier ohne Ende anwendete, mit einem sehr feinen unzer störbaren Wasserzeichen, und dasselbe auf beiden Seiten mi einer sehr zarten und durch die Hand nicht nachahmbaren zer störbaren Vignette bedruckte, so würde man hierdurch jede Fälschung vorbeugen. Bei versuchter Fälschung würde di Vignette mit der Schrift verschwinden, und das Wasserzeiche die Fälschung verrathen. Statt des Wasserzeichens könnte auch ein Druck mit fetter Schwärze dienen. Diess ist beinahe da Verfahren, dessen sich Herr Coulier zur Herstellung eine Sicherheitspapiers für kaufmännische Papiere bedient. Er druck auf die linke Seite ein unzerstörbares Muster, und wiederho dasselbe auf der rechten Seite mit zerstörbarer Schwärze Dieses Papier scheint das beste von allen jetzt vorgeschlagene zu sein, allein es entspricht doch nicht allen Wünschen de Commission, da diese verlangt, dass das zerstörbare und da unzerstörbare Muster gleichmässig über die ganze Fläche aus- gebreitet und ihr Ueberdruck unmöglich sein soll.

Die Commission kann sich nicht für die Sicherheitspapier entscheiden; dennoch wollte sie angeben, auf welche Wei

an eins erlangen kann, das wenig zu wünschen übrig lässt, nn es entspricht den drei Hauptanforderungen:

1) es trägt ein charakteristisches Merkmal in seinem Wasserzeichen, so lange es als Papier besteht;
2) die zerstörbare Vignette verschwindet unter dem Einflusse der Agentien, welche die Schrift angreifen;
3) diese Vignette könnte weder mit der Hand noch mittelst Ueberdruck wieder hergestellt werden.

Man wird aber folgende Betrachtungen nicht unberücksichtgt lassen:

Dieses Sicherheitspapier verhindert nicht eine Schrift zu zerstören, sei es durch Zufall, indem einige Tropfen Säure auf das Papier fallen, sei es absichtlich und unter dem Vorwande des Zufalls. Die Sicherheitstinte dagegen ist unzerstörbar *).

Das Sicherheitspapier gestattet Versuche der Fälschung, die sich zwar verrathen werden; die Sicherheitstinte aber lässt jeden Versuch scheitern.

Das beste Sicherheitspapier wiegt noch nicht die unzerstörbare Tinte auf, dennoch kann es nützlich werden, und gewiss würde die Consumtion von Stempelpapier zunehmen, wenn es wirkliche Garantien für denjenigen darböte, der sich desselben bedient.

*) Die Ursachen, welche die frühere Commission bestimmten, e Tinte aus chinesischer Tusche mit Salzsäure vorzuschlagen, sind ir einleuchtend. Die Tusche enthält als färbenden Bestandtheil sehr n zertheilte Kohle, die jeder zersetzenden Einwirkung länger wisteht, als das Papier, aber so unzerstörbar ihre Farbe ist, so rde sie doch durch mechanische Mittel entfernt werden können, nn man sie nicht in die Masse des Papiers eindringen liesse, und ss wird durch die Salzsäure oder das Alkali bewirkt. Es muss n aber ein gewisses Verhältniss zwischen diesen und dem Grade r Leimung des Papiers Statt finden. Je stärker das Papier geleimt , desto mehr Salzsäure oder Alkali ist nöthig, um das Eindringen r Tinte zu bewirken. Die von der Commission vorgeschriebenen erhältnisse gelten für das gewöhnliche Papier des Handels. Für rker geleimte Papiere müsste die Menge der Salzsäure grösser in. In feuchtes Papier dringt die Tinte leichter ein und gewährt ch grössere Sicherheit. Es wird also in wichtigen Fällen gut sein, s Papier schwach anzufeuchten, einige Augenblicke zu warten und nn mit frisch in der verdünnten Salzsäure aufgerührter Tusche zu hreiben.

Zerstörbare Tinten ohne fettige Substanz zum Walzendruck.

1) Gewöhnliche Tinte, durch Eindampfen im Wasserbade verdickt.

2) Gewöhnliche Tinte, hinreichend mit Gips verdickt und damit lange zusammengerieben.

Diese Tinten haben den Vortheil, dass sie der Wirkung des Wassers genug widerstehen, um die damit bedruckten Papiere anfeuchten zu können, so dass sie zum Lettern- und Steindrucke angewandt werden können, ohne dass die Vignette leidet.

Fette zerstörbare Tinten zum Drucke der typographischen Vignette mit zweierlei Schwärze.

Firniss und Schwärze 1. und 2.

Firniss.	Leinöl	60 Gr.
	Fichtenharz	150 Gr.

Man schmilzt das Gemenge und seihet es durch Leinwand.

Firnissschwärze No. 1.

Gewaschene und getrocknete Kreide	24 Gr.
Trockener Tintensatz	3 Gr.
Ultramarin	2 Gr.

Firniss so viel als nöthig.

Firnissschwärze No. 2.

Kreide	24 Gr.
Trockener Tintensatz	1,5 Gr.
Ultramarin	1 Gr.

Firniss so viel als nöthig.

Unzerztörbare Tinten.

1) Für Gänsefedern:

Tusche in verdünnter Salzsäure von $1\frac{1}{2}^{0}$ Baumé zerrührt.

2) Für Metallfedern:

Tusche in einer Aetznatronlauge zerrührt, die 1^{0} am Baumé'schen Aräometer zeigt.

3) Für den Druck unzerstörbarer Vignetten:

Gewöhnliche Druckerschwärze mit einer angemessenen Menge von gemahlenem Schwerspath oder künstlich bereitetem schwefelsaurem Baryt versetzt, die lange mit Wasser gerieben worden sind.

II.

luszug aus einem Berichte an die Pariser Akademie über das Mozard'sche Sicherheitspapier *).

Commissarien: Gay-Lussac, Dulong, Deyeux, Thénard, Chevreul, Robiquet; Dumas, Berichterstatter.

Die Commission hat in dem vorhergehenden Berichte sowohl die Nützlichkeit einer unzerstörbaren Tinte, als auch den lerdings beschränkteren Nutzen eines mit zerstörbaren Mustern druckten Sicherheitspapiers dargethan. Sie giebt der ersten n Vorzug; und räth den Gebrauch der mit angesäuertem Vasser angerührten Tusche an **), da weder chemische noch echanische Mittel diese aus dem Papiere zu entfernen im ande sind.

Wenn sie den Druck zerstörbarer Vignetten mit gewöhnicher Tinte empfahl, so glaubte sie, dass der wesentliche Chaakter einer solchen Vignette in der absoluten Gleichheit ihrer chwärze mit der gewöhnlichen Schreibtinte liegen müsse. Dann nämlich ist man sicher, dass Schrift und Vignette immer ur gleichzeitig angegriffen werden. Existirte selbst eine Subtanz, die ganz gleiche Veränderungen erlitte, wie die geröhnliche Tinte unter dem Einflusse aller bekannten Agentien, o würde doch die Commission deren Anwendung für ein getzlich einzuführendes Papier verwerfen, weil diese Gleichit in den Reactionen leicht bei weiteren Fortschritten in der 'issenschaft, und mit der Entdeckung neuer Agentien verhwinden könnte.

Hieraus erklärt sich, weshalb die Commission alle Verfahngsweisen dieser Art, welche sich ihr darboten, und die ihr rgelegt wurden, verworfen hat. Sie musste sich mit abso-

*) Ann. d. chim. Mars 1837.

**) Als die Commission 1831 ihren ersten Bericht abstattete, bente man sich blos des mit thierischem Leim geleimten Papiers, und e schwach angesäuerte Tinte drang sehr gut in dieses ein. Seitdem t aber das Leimen mit Stärke, einer Harzseife und Alaun in allgeine Anwendung gekommen. Da die Tinte so geleimtes Papier ht gut durchdringt, so muss man die Menge der Säure vermehren, er lieber die alkalische Tinte vorziehen. Die Commission wird sen Gegenstand noch näher ins Auge fassen und darüber künftig richt erstatten.

luten Sicherheitsmaasregeln beschäftigen, ehe sie von denen sprechen konnte, die stets nur relative Sicherheit zu gewähren vermögen.

Von dieser Art ist ein Sicherheitspapier, welches in neuerer Zeit in den Handel gekommen, und als ein vorzügliches Mittel empfohlen worden ist, alle Schriftfälschungen zu verhüten. Es ist diess das Sicherheitspapier, welches unter dem Namen des Mozard'schen (*Papier Mozard*) bekannt ist, obgleich Herr Mozard nicht der erste war, welcher der Akademie Proben der Art vorlegte. Dieses Papier kam uns zuerst unter dem Namen *Papier sensitif* durch Herrn Debraine zu, welcher in der That die Vorschrift dazu so künstlich angegeben hat, dass es unter den gewöhnlichen Umständen jede Schriftfälschung fast unmöglich macht. Man wird indessen sehen, dass die Vorschrift dessen ungeachtet nicht ausreicht; sie war überdiess sehr complicirt. Das Eigenthum des Verfahrens ging bald in andere Hände über, und die Vorschrift wurde vereinfacht; man suchte wiederholt den Mängeln abzuhelfen, welche die Commission auszusetzen fand. Die früheren Papiere waren in vieler Hinsicht sehr unvollkommen; wir beschäftigen uns nur mit den neuesten Proben.

Dieses Sicherheitspapier ist weiss oder blass gefärbt. Es verändert seine Farbe, und färbt sich fast stets sehr stark, wenn es mit einem der Reagentien zusammengebracht wird, welche auf die gewöhnliche Tintenschrift wirken.

Die Säuren färben es mehr oder weniger stark blau.

Die Alkalien färben es braun.

Die Javellische Lauge und der Chlorkalk färben es braun.

Mit wässriger Chlorlösung wird es braun und die Schriftzüge, welche es trägt, verschwinden augenblicklich, erscheinen aber bald wieder, um dann gänzlich zu verschwinden.

Mit einem Worte, obgleich Ammoniak und Weinessig nur schwach darauf wirken, so erleidet doch das Papier durch alle Reagentien, welche die Tintenschrift zerstören, eine Veränderung, und nimmt davon eine dunklere Färbung an.

Das Papier verdankt diese Eigenschaft chemischen Reagentien, welche man in die Masse desselben einbringt. Diese sind farblos und unlöslich in Wasser, aber die Säuren, die Alkalien, das Chlor und die bleichenden Chlorverbindun

zersetzen sie sehr leicht und geben Veranlassung zur Bildung neuer und gefärbter Verbindungen.

Bisweilen ist das Papier gleichförmig blassblau, rosa oder gelb gefärbt, diese Färbung ist aber zerstörbar, und die Commission legt keinen Werth darauf, da dieselbe unter dem Einflusse des Lichtes sich verändert.

Das Papier ist nicht blos zum Gebrauche von Privaten bestimmt, sondern man glaubte auch, dass es zu öffentlichen Acten und zur Fabrication von Stempelpapier benutzt werden könne. Untersuchen wir, ob es dem Bleichen des gebrauchten Stempelpapiers entgegenwirken könne.

Die Commission glaubt diess nicht, denn sie hat sich überzeugt, dass man dem Mozard'schen Papiere sehr leicht die ...rin enthaltenen Reagentien entziehen und es dadurch in ge...hnliches Papier verwandeln kann. Eben so leicht kann man ...wöhnliches Papier mit diesen Reagentien imprägniren, und dadurch in Mozard'sches Sicherheitspapier verwandeln. ...ie Operationen sind leicht und wohlfeil auszuführen.

Nehmen wir also an, unser gegenwärtiges Stempelpapier ...t seinen drei unzerstörbaren Stempeln sei mit Mozard'schem ...pier fabricirt. Diejenigen, welche das Stempelpapier bleichen ...llen, würden dann gleichzeitig die Schrift und die Reagen...n zerstören und die letzteren wiederherstellen. Diess würde ... fabrikmässigem Betriebe keine Schwierigkeit darbieten. ...ozard fügt zwar seinem Stempelpapier ein zerstörbares Mus... bei, das nicht wieder hergestellt werden kann, allein die ...rantie, welche dieses gewährt, ist offenbar ganz unabhängig ...n derjenigen, welche die Reagentien in der Papiermasse dar...ten, und dieses Muster fällt mit der von der Akademie vor...schlagenen zerstörbaren Vignette in chemischer Hinsicht zu...mmen, denn sie sind beide mit gewöhnlicher Tinte hervor...bracht. An sich würde also das Mozard'sche Papier das ...ichen des Stempelpapiers nicht verhüten, sondern nur durch ...s zerstörbare Muster, das schon allein dazu hinreichen würde.

Man hat nun die Commission gefragt, ob sie nicht we...gstens glaube, dass es die Schriftfälschungen erschweren ...rde, wenn man die zerstörbare Vignette auf Mozard'sches ...pier druckte? Ob man nicht eine doppelte Garantie darin

finde, dass das Papier zugleich eine Färbung annimmt, währen die Vignette zerstört wird? Der Fälscher würde, meinte man mit zwei Schwierigkeiten zu kämpfen haben, da er zugleich die Vignette und die Färbung des Papiers wieder herstellen müsste.

Die Commission musste vor allen Dingen untersuchen, ob das Mozard'sche Papier der Stempeladministration die gehörige Garantie für die Dauer des Papiers gäbe, und sie hat in dieser Beziehung einige Bemerkungen zu machen.

Das Mozard'sche Papier, wie wir es erhalten haben scheint mehr Wasser zu enthalten, als das gewöhnliche Papier. Verschiedene Proben verloren beim Austrocknen 5,6 bis 8 p. C. Wasser. Unter gleichen Umständen verlor gewöhnliches Papier nur 3 bis 4 p. C. Wenn diess nicht zufällig ist, würde es ein sehr übler Umstand sein, denn die Feuchtigkeit ist eine der wirksamsten Ursachen der Zerstörung des Papiers, und ein allzu hygrometrisches Papier wäre für die Stempeladministration ganz verwerflich.

Auch die Einbringung von Reagentien in das Papier ist ein für die Dauer desselben keineswegs gleichgültiger Umstand. Verschiedene Reagentien, die man als Sicherungsmittel anwenden könnte, würden mit der Zeit die Faser angreifen. Diess ist jedoch bei den von Mozard angewandten nicht der Fall; sie machen blos das Papier poröser, wie jedes andere Pulver auch thun würde.

Aber das Mozard'sche Papier ist brennbarer, als gewöhnliches, und glimmt bisweilen wie Feuerschwamm bis auf den letzten Rest fort, wenn man die Flamme ausgelöscht hat, wobei es oft Funken wirft, als ob es Salpeter enthielte. Vielleicht lag diess an der fehlerhaften Fabrication, denn die Erscheinung schien uns nicht im Verhältniss zu stehen zu der Menge des im Papier enthaltenen Reagens.

Herr Mozard suchte diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dass er die Quantität des Reagens verminderte, aber indem er von 6 bis 12 p. C. des Reagens auf 2 p. C. herabging, wurde auch die Empfindlichkeit des Papiers sehr beeinträchtigt. Die Commission wagt es nicht zu bestimmen, welc

Menge des Reagens das Papier enthalten müsste, um vollkommen nützlich zu sein, ohne jenen Nachtheil zu haben.

Wir gehen weiter. Das Mozard'sche Papier ist bestimmt, Versuche der Fälschung durch die Entstehung gleichförmiger begrenzter Flecken zu entdecken, allein solchen Flecken dürfte kaum ein so entscheidender Werth beigelegt werden können. Das Papier würde, wie jedes andere, allen zufälligen Einwirkungen saurer und alkalischer Substanzen ausgesetzt sein, und könnte leicht durch zufällige Entstehung von Flecken zu falschen Anklagen Veranlassung geben, denn Wein, Essig, Seife, faulter Urin wirken darauf wie Säuren und Alkalien, selbst Caffee und andere gefärbte Infusionen könnten darauf Flecke erzeugen, die sehr schwer von denen zu unterscheiden sein würden, welche ein Fälschungsversuch veranlasst. Ja, der Fälscher würde die von ihm hervorgebrachten Flecken durch Uebergiessen des Papiers mit Wein, Caffee u. s. w. leicht verstecken.

Wir haben bis jetzt angenommen, dass das Sicherheitspapier ein Reagens enthalte, das unter allen Umständen durch die Mittel, welche die Schrift zerstören, sich färbe, aber selbst unter dieser Voraussetzung verdient das Papier, wie man sieht, das Lob nicht, welches ihm von einigen Chemikern ertheilt worden ist.

Man behauptet, dass noch Niemand im Stande gewesen ist, eine Fälschung auf dem Mozard'schen Papiere auszuführen. Dass aber Fälschungen dennoch nicht unmöglich sind, ist klar. Eine allgemeine Fälschung auszuführen ist sogar sehr leicht, weil man die Reagentien dem Papiere entziehen kann. Wir haben auf einem Stücke die Unterschrift des Herrn Mozard erhalten, einige Linien Schrift ausgelöscht und das Sicherheitspapier in gewöhnliches verwandelt. Auf einem andern Stücke haben wir die Unterschrift Herrn Mozard's erhalten, so wie einige Worte der Schrift, dann das Ganze ausgelöscht und das Papier in gewöhnliches verwandelt.

Nichts beweist gegenwärtig, dass das Papier Mozard-sches Sicherheitspapier gewesen sei, und übrigens könnte man im erforderlichen Falls die Reagentien wiedergeben.

Ja, wir sind sogar im Stande gewesen, die ganze Schrift

mit Ausnahme einiger Worte und der Unterschrift Herrn Mozard's auszulöschen, ohne die Reagentien in dem Papiere anzugreifen und die Färbung des Papiers zu modificiren. Nach dem Vorstehenden wird man zwar voraussehen können, das eine theilweise Fälschung schwerer sein wird, als eine allgemeine, und in der That ist die erstere nicht ganz leicht ausführbar, ohne einen Flecken auf dem Papiere zurückzulassen. Die Commission hat aber auf von Hrn. Mozard beschriebene Papiere einzelne bezeichnete Worte oder ganze Theile ausgelöscht, ohne die geringste Veränderung in der Färbung des Papiers. Das dabei angewandte Verfahren ist weder schwer zu entdecken, noch auszuführen. Es ist anwendbar für alte und neue Schrift, für gute wie für schlechte Tinte.

Bei Untersuchung der Reactionen, welche zwischen den Bestandtheilen des Sicherheitspapiers und der Tinte Statt finden, fand die Commission einen Umstand, den Herr Mozard nicht gekannt zu haben scheint, indem er ihn wenigstens nicht benutzte. Unter gewissen Umständen nämlich werden die darauf geschriebenen Züge blau, und sind dann weit schwerer zu zerstören. Diese blaue Schrift entsteht stets, wenn man auf das Mozard'sche Papier mit einer wenig Gummi enthaltenden Tinte schreibt, und dann die Fälschung versucht. Hr. Mozard kannte diess nicht, wie seine uns zu den Fälschungsversuchen übergebenen Schriften, auf sein Sicherheitspapier geschrieben, beweisen, die an zwei Fehlern leiden, wovon der eine sich auf die gegenwärtige Art der Leimung des Papiers, der andere auf die gewählte Tinte bezieht.

Schreibt man auf Mozard'sches Sicherheitspapier mit einer wenig gummihaltigen Tinte auf feuchtes Papier, um das Eindringen derselben in das Papier zu befördern, so wird die theilweise Fälschung sehr schwer, sie ist aber doch noch möglich. Jedenfalls bietet ein sehr dünnes Papier der Art von lockerem Gewebe unter Anwendung einer sehr flüssigen Tinte grössere Garantien, als irgend ein anderes chemisches Sicherheitspapier.

Ausser den Reagentien, welche das Mozard'sche Papier enthält, bedient sich der Verfertiger bisweilen eines zerstörbaren Musters, das bei der Fabrication selbst hineingebracht

d. Die Maschine liefert zwei dünne Blätter, die mit einer durch den Druck zweier Walzen vereinigt werden, nach das eine mit dem Muster bedruckt worden ist. Dieses ist n zwischen beiden Blättern eingeschlossen. Diess kann die gemeine Fälschung nicht verhüten, selbst die theilweise it, insofern das Muster mit der Hand nachgeahmt werden n.

Die Commission muss nach allem diesen auf das zurückmen, was sie in ihrem vorhergehenden Berichte angegeben , und sie will schliesslich ihr Urtheil über die Sicherheitsiere in wenig Worten zusammenfassen.

Man kann die Sicherheitspapiere in vier Classen theilen:

) Diejenigen, welche gleichförmig mit einer zerstörbaren Farbe gefärbt sind. Sie gewähren keine Sicherheit, denn Jeder kann diese Färbung wegnehmen und wiederherstellen.

) Diejenigen, deren Masse ungefärbte Reagentien enthält, welche sich beim Zusammenbringen mit solchen Agentien färben, welche die Schrift zerstören. Hierzu gehört das Mozard'sche Papier. Die einzige Nützlichkeit dieser Papiere würde darin bestehen, dass man Reagentien hineinbrächte, welche die gewöhnliche Tinte unauslöschbar, oder wenigstens schwer zerstörbar machten.

) Man könnte Sicherheitspapiere herstellen, welche ausser einem unzerstörbaren Wasserzeichen eine farblose oder sehr blasse Vignette enthielten, die sich färbte, sobald eine Schriftfälschung versucht würde. Solche Papiere würden den allgemeinen wie partiellen Fälschungen widerstehen, aber doch weniger Garantie darbieten, als die von der Commission vorgeschlagenen.

) Endlich kommen die Sicherheitspapiere, welche die Commission vorgeschlagen hat, wo die zerstörbare Farbe als unnachahmbare Vignette aufgedruckt wird. Sie hindern jede theilweise, und vermöge ihres Wasserzeichens auch jede allgemeine Fälschung.

Die vorstehenden Betrachtungen und Versuche führen die mmission zu folgenden Schlüssen:

1) Das Mozard'sche Papier kann die allgemeinen schungen nicht verhüten.
2) Gut fabricirt und richtig benutzt kann es den theilv Fälschungen grosse Hindernisse in den Weg s ohne sie jedoch unmöglich zu machen.
3) Seine Anwendung zur Fabrication von Stempel oder zu Pässen u. s. w. würde fast ohne Nutzen überdiess ist es zu brennbar, als dass es zu so Behufe angewandt werden könnte.

Organische Chemie.

I.

Ueber die Natur und Eigenschaften der Verbindung des Eiweisses mit dem Quecksilberchlorid.

Von

J. Lassaigne.

(Im Auszuge aus d. Ann. d. chim. Janv. 1837.)

Von allen Verbindungen des Quecksilberchlorids mit organischen Stoffen ist gewiss die, welche es mit dem Eiweiss bildet, die merkwürdigste. Bekanntlich zeigte Orfila im Jahre 1813 durch zahlreiche Versuche an Thieren, dass wegen der Unauflöslichkeit der Verbindung, in welcher die giftigen Wirkungen des Sublimats neutralisirt sind, das Eiweiss das sicherste Gegenmittel des Sublimats sei. Wenn nun auch die Verbindung in dieser Beziehung mit Sorgfalt studirt worden ist, so fand diess nicht in gleichem Maasse in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften Statt, so dass man ihre wahre Zusammensetzung noch immer nicht kennt. Einige nehmen an, dass die Verbindung aus Quecksilberchlorür und thierischer Materie bestehe. In diesem Falle müsste das Chlorid einen Theil seines Chlors bei dem Zusammentreffen mit der organischen Substanz abgeben, das dann frei werden, oder sich in Salzsäure verwandeln müsste. Diess ist die Ansicht von Orfila. Dagegen suchte Chantourelle zu beweisen, dass der durch

Quecksilberchlorid in der Lösung des Eiweissstoffes hervorgebrachte Niederschlag eine einfache Verbindung des Eiweisses mit dem Sublimat sei.

Die Frage ist also noch unentschieden, und ihre Beantwortung ist der Gegenstand der nachfolgenden Versuche.

Wirkung des Quecksilberchlorids auf Eiweiss.

Eine filtrirte Eiweisslösung durch Einrühren des Eiereiweisses in sechs Mal so viel destillirtes Wasser bereitet, wurde mit überschüssiger Sublimatlösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen. Er stellte eine weisse, vollkommen geschmacklose, frischem Käse ähnliche Masse dar. Er enthält in diesem Zustande, auch wenn er zwischen Fliesspapier ausgepresst worden ist, 81,5 bis 82 % Wasser. Beim Trocknen wird er hornartig, durchscheinend, und nimmt eine gelbliche Färbung an. Seine Eigenschaften werden durch das Trocknen bedeutend verändert denn die Reagentien, welche ihn im frischen Zustande leicht auflösen, haben auf den getrockneten fast gar keine Wirkung.

Im wasserhaltigen Zustande ist die Verbindung keineswegs so absolut unlöslich im Wasser, als man gewöhnlich annimmt. Nach zwölfstündigem Waschen des Niederschlages löste sich in den letzten Waschwässern immer genug davon auf, um von den schwefelwasserstoffschwefligen Schwefelsalzen, Ammoniak und salpetersaurem Silber angezeigt zu werden. Es war sogar unmöglich, den Punct zu erreichen, bei welchem das Waschwasser nichts mehr aufgelöst enthielt, woraus sich der hohe Grad der Löslichkeit der Verbindung im kalten Wasser ergiebt.

Bringt man die frischgefällte Verbindung mit alkalischen und sauren Lösungen, oder mit den Lösungen gewisser alkalischer Chlorüre, Jodüre und Bromüre zusammen, so löst sich der Niederschlag sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. So geben Chlorkalium und Chlornatrium mit dem Niederschlage vollkommen klare Lösungen, die dann einen salzigen, schwach scharfen und zusammenziehenden Geschmack, wie die löslichen Quecksilbersalze, besitzen. Eine hineingebrachte Kupferplatte überzieht sich mit Quecksilber.

Phosphorsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff,

Arseniksäure, Essigsäure, Kleesäure, Weinsteinsäure, Aepfelsäure und Traubensäure lösen den Niederschlag in der Kälte auf; dagegen besassen die Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Gallussäure dieses Vermögen nicht.

Wirkung der alkalischen Chlorüre auf die Verbindung.

Die Löslichkeit der Eiweissverbindung in den alkalischen Chlorüren liess schon vermuthen, dass sie kein Quecksilberchlorür enthalten könne, da das Chlorür keine löslichen Verbindungen mit den alkalischen Chlorüren eingeht, wie es das Chlorid thut. Dazu kommt die Löslichkeit des Niederschlages in alkalischen Lösungen. Die Lösung der Eiweissverbindung in einer gesättigten Auflösung von Chlornatrium oder Salmiak besitzt unter anderen die Eigenschaft, mit dem Zinnchlorür, einen weissen unlöslichen Niederschlag zu geben, welcher bei Zusatz eines Ueberschusses von Zinnchlorür sogleich schwärzlich grau wird. Wenn man aber, ehe diese letztere Reaction eingetreten ist, den weissen, in den ersten Augenblicken gebildeten Niederschlag mit kaustischem Kali oder Aetzammoniak zusammenbringt, so wird er augenblicklich schwarz und verhält sich wie Quecksilberchlorür. Diese Erscheinungen, entsprechend der bekannten directen Wirkung des Zinnchlorürs auf die Lösung des Qucksilberchlorids, beweisen, dass das Quecksilber in der Verbindung als Chlorid und nicht als Chlorür enthalten ist. Eine andere Thatsache bestätigt diess. Ein Theil der Auflösung der Eiweissverbindung in Chlornatrium wurde in einer verkorkten Glasröhre mit ihrem sechsfachen Volumen Aether geschüttelt. Die Flüssigkeit gerann, und der grösste Theil des Aethers schied sich ab und schwamm oben auf. Dieser Aether wurde vorsichtig abgenommen und auf einer Glasschale der Verdunstung überlassen. Er hinterliess einen weissen Rückstand, der sich in Wasser gelöst wie die Verbindung von Quecksilberchlorid mit Chlornatrium verhielt; die Lösung wurde von Kali gelb, von Jodkalium roth, von Ammoniak und salpetersaurem Silber weiss gefällt; auf metallischem Kupfer setzte sie Quecksilber ab.

Indessen ist der Aether nicht im Stande, der Verbindung unter den angegebenen Umständen allen Sublimat zu entziehen; es war also nicht möglich, die quantitative Anlyase auf diese Weise auszuführen.

Die Ursache hiervon liegt theils in der Verwandtsch. des Quecksilberchlorids zum Chlornatrium, welche eine in Schwefeläther schwer lösliche Verbindung bilden, theils in der Affinität des Eiweisses zum Sublimat, denn der durch Aether präcipitirte und mit Aether gewaschene Eiweissstoff enthält noch viel Quecksilber.

Wurde die Lösung der Eiweissverbindung in Chlornatrium in der Wärme zum Gerinnen gebracht, so enthielt die geklärte Flüssigkeit zwar etwas Quecksilberchlorid, der grösste Theil aber hatte mit dem coagulirten Eiweiss eine in Wasser so wie in den alkalischen Chlorüren unlösliche Verbindung gebildet.

Dieser Versuch beweist, dass das Eiweiss, wenn es durch die Wärme zum Gerinnen gebracht wird, nur wenig von seiner Verwandtschaft zum Quecksilberchlorid verliert, dass aber die Cohäsion der Verbindung sie dann unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln macht.

Eine hiervon abhängige Thatsache ist, dass das Eiweiss seine charakteristischen Eigenschaften durch die Verbindung mit Quecksilberchlorid nicht verliert; die Verbindung in der Lösung eines alkalischen Chlorürs aufgelöst verhält sich, wenn sie der Wirkung der Wärme ausgesetzt oder mit gewissen Mineralsäuren zusammengebracht wird, wie eine reine Eiweisslösung. Dieser Umstand scheint ebenfalls zu beweisen, dass das Eiweiss durch die Verbindung mit Quecksilberchlorid keine Zersetzung erleidet.

Wirkung der alkalischen Lösungen auf die Verbindung des Eiweisses mit Quecksilberchlorid.

Die Auflösungen von Kali und Natron, Kalkwasser und verdünntes Ammoniak lösen die wasserhaltige Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht auf. Diese Auflösungen trüben sich sehr bald, werden milchig, färben sich dann gelb und lassen nach einiger Zeit ein schwärzlich graues Pulver fallen, welches feinzertheiltes Quecksilber ist; Ammoniak bewirkt diese Reduction erst nach längerer Zeit selbst bei abgehaltenem Lichte, unstreitig wegen der Affinität, welche das gebildete Quecksilberoxyd zu diesem Alkali hat.

Ohne Zweifel wird das Quecksilberchlorid, welches in d Verbindung enthalten ist, nicht ohne Zersetzung von den alka-

lischen Lösungen aufgenommen, und es entsteht Quecksilberoxyd, wie bei der bekannten Wirkung des Kalis und Natrons auf das freie Chlorid. Bei der Untersuchung darüber, warum das so unlösliche Quecksilberoxyd sich nicht augenblicklich ausscheide, ergab sich, dass das freiwerdende wasserhaltige Oxyd sich bei Gegenwart von Alkali in dem überschüssig angewandten Eiweiss wieder auflöse.

Bestimmung der Menge des Quecksilberchlorids in der Eiweissverbindung.

Es gelang nicht, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber aus der Auflösung des Niederschlags in Chlornatrium auszuscheiden. Die Bestimmung geschahe deshalb aus der Menge von Chlorsilber, welche ein gegebenes Gewicht des Niederschlags lieferte, nachdem es mit einem kohlensaurem Natron geglüht worden war.

2,150 Grm. des wasserhaltigen Präcipitats, entsprechend 0,430 der wasserfreien Verbindung, wurden in einem Platintiegel mit kohlensaurem Natron geglüht, die entstandene Kohle wurde mit siedendem Wasser ausgelaugt und die Lösung nach Sättigung mit Salpetersäure durch salpetersaures Silber gefällt. Der Niederschlag betrug 0,030 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,028 Quecksilberchlorid.

Hiernach würde die Verbindung in 100 Th. bestehen aus:

Eiweiss	93,45
Quecksilberchlorid	6,55
	100,00

entsprechend, nach des Verfassers Annahme, 10 Atomen Eiweissstoff auf 1 At. Quecksilberchlorid.

Wirkung des frischbereiteten Quecksilberchlorürs auf Eiweiss.

Reiner weisser Präcipitat wurde mit einer concentrirten Eiweissauflösung 5 Tage lang bei +10° unter öfterem Umschütteln zusammengestellt. Es erfolgte dabei keine Verbindung, überhaupt keine sichtbare Veränderung, und sowohl der Präcipitat als die Lösung fanden sich bei der Untersuchung unverändert.

Untersuchung der Wirkung des Aethers auf Quecksilberchlorür.

Um dem Einwurfe zu begegnen, dass die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Aether bei dem oben beschriebenen Versuche die Zersetzung eines Antheils von Chlorür, das in der Eiweissverbindung enthalten sein könnte, bewirkt habe, untersuchte der Verf., ob bei der Digestion von Aether mit Quecksilberchlorür eine Zersetzung vor sich gehe. Es ergab sich aber, dass das Quecksilberchlorür vollkommen unlöslich in Aether ist, und von diesem nicht zersetzt wird.

Wirkung des Aethers auf die Lösung des Chlorquecksilbers in Chlornatrium.

In Bezug auf die oben mitgetheilten Versuche schien es nöthig, den Grad der Auflöslichkeit dieses Salzes in Aether auszumitteln.

Eine Lösung von Chlorquecksilber-Chlornatrium wurde durch Auflösen von 0,854 Gr. Quecksilberchlorid und 0,733 Gr. geschmolzenen Chlornatrium in 100 Grm. Wasser bereitet. Diese Mengen entsprechen genau 1 At. Quecksilberchlorid und 2 At. Chlornatrium.

Die Auflösung wurde in einer Flasche mit dem doppelten Volumen Aether (14,310 Grm.) mehrere Minuten lang geschüttelt. Nach dem Absetzen wurde der Aether abgenommen und bei gelinder Wärme verdunstet, er hinterliess 0,052 Grm. Rückstand aus 0,029 Grm. Quecksilberchlorid und 0,023 Grm. Chlornatrium, also in dem Verhältnisse wie in der wässrigen Lösung bestehend. Dieser Versuch beweist die geringe Löslichkeit des Doppelsalzes in Aether, und bestätigt zugleich die aus den obigen Versuchen gezogenen Schlüsse.

Wirkung des Eiweisses auf die Lösung des Chlorquecksilber-Chlornatrium.

Um die Wirkungen einer Eiweisslösung auf die Lösung des Chlorquecksilber-Chlornatriums kennen zu lernen, wurde die letztere aus ihren Bestandtheilen im richtigen Verhältnisse gebildet. Sie fällte das Eiweiss zwar, jedoch minder reichlich, als die Auflösung des reinen Quecksilberchlorids. Um zu erfahren, in welchem Verhältnisse das Chlornatrium mit dem Quecksilberchlorid verbunden sein müsse, um die Fällung des

Eiweisses zu verhindern, wurden zwei andere Auflösungen bereitet, eine, in welcher die beiden Chloride zu einem Atom von jedem, und eine andere, worin sie in dem Verhältnisse von 2 Atomen Quecksilberchlorid zu 3 At. Chlornatrium enthalten waren. Letztere Auflösung bildete keinen Niederschlag mit Eiweiss, die erstere aber gab noch eine schwache Fällung. Das Quecksilberchlorid mit $1\frac{1}{2}$ Atomen Chlornatrium verbunden giebt also eine lösliche Verbindung mit Eiweiss.

Hiernach könnte man glauben, dass das frischgefällte Chlorquecksilber-Eiweiss durch Kochsalz vollständig aufgelöst werden müsste, sobald die Menge desselben das Verhältniss von 3 Atomen zu 2 At. des in der Verbindung enthaltenen Quecksilberchlorids erreicht hat. Diess ist jedoch nicht der Fall, man braucht im Allgemeinen weit mehr Kochsalz, was vielleicht von der Cohäsion der Verbindung, vielleicht aber auch davon abhängt, dass die Verwandtschaft des Eiweisses zum Quecksilberchlorid die Affinität des letzteren zum Kochsalze vermindert. Zwei Grammen Chlorquecksilber-Chlornatrium in destillirtem Wasser vertheilt brauchten 0,110 Grm. geschmolzenes Chlornatrium, um in eine emulsionähnliche Flüssigkeit verwandelt zu werden, in welcher kein Niederschlag mehr bemerkbar war, als aber die Menge des Salzes auf 0,400 Grm. vermehrt wurde, löste sich die Verbindung vollkommen.

Die Verbindungen des Chlorquecksilber-Eiweisses mit Chlorkalium und Chlornatrium scheinen nur unter der Temperatur, bei welcher das Eiweiss gerinnt, im flüssigen Zustande existiren zu können. Bei jener Temperatur scheidet sich das Eiweiss mit einem Antheile Quecksilberchlorid verbunden ab, wie schon oben bemerkt wurde. Man kann diese Verbindungen nicht in fester Form erhalten, bei freiwilligem Verdunsten, an der Luft oder im luftleeren Raume, krystallisirt der grösste Theil des Chlorürs heraus, und die Sublimatverbindung des Eiweisses wird in Wasser unlöslich.

Wirkung des Faserstoffs auf das Quecksilberchlorid.

Wenn man nach Angabe einiger Schriftsteller Faserstoff oder ein Stück Muskelfleisch in eine wässrige Auflösung von Quecksilberchlorid bringt, so bildet sich sogleich ein weisser Niederschlag, welcher nichts anderes sein soll, als Quecksilber-

chlorür. Das Fleisch verliert seinen Zusammenhang und wird zerreiblich. Die Flüssigkeit, innerhalb welcher diese Wirkung vor sich geht, röthet den Veilchensyrup, statt ihn zu grünen, zum Beweise, dass sie eine freie Säure enthält, und die Analyse weist nach, dass diess Salzsäure ist. Hieraus hat man geschlossen, dass der Aetzsublimat durch den thierischen Faserstoff zersetzt werde. Diese Annahme ist jedoch nicht gehörig erwiesen.

Weisser Blutfaserstoff wurde bei gewöhnlicher Temperatur in eine Auflösung von Sublimat gebracht. Er zog sich sogleich ein wenig zusammen, wurde weisser, undurchsichtiger und verlor zum Theil seine Elasticität. Ein Theil davon wurde nach 15 Minuten herausgenommen, gewaschen und mit alkalischen Auflösungen behandelt. Es entstand hierbei keine schwarze Färbung an der Oberfläche, was hinlänglich beweist, dass sich kein Quecksilberchlorür auf derselben abgesetzt haben konnte.

Ein anderer Theil wurde drei Tage in der Flüssigkeit gelassen, und nahm dabei noch grössere Consistenz und Undurchsichtigkeit an. Die überstehende Flüssigkeit enthielt noch immer viel Sublimat und hatte nicht mehr Wirkung auf Lakmus, als vorher.

Nach der Annahme, dass der Faserstoff die Sublimatlösung zersetze, müsste sich in der Flüssigkeit entweder Chlor oder Salzsäure vorfinden; letzteres ist allgemein angenommen worden. Als aber ein Theil der erhaltenen Flüssigkeit mit Kreide zusammengebracht wurde, entstand kein Aufbrausen, obwohl ein Tropfen verdünnter Salzsäure absichtlich zugesetzt sogleich ein schwaches Aufbrausen bewirkte. Ein Theil der Flüssigkeit, in welcher der Faserstoff gelegen hatte, wurde mit reinem Quecksilber in einer Flasche geschüttelt, alles noch darin vorhandene Chlorid wurde dadurch in Chlorür verwandelt, das sich mit dem Quecksilber niederschlug. Die Flüssigkeit zeigte aber nach dieser Behandlung keine Spur von saurer Reaction.

Auch freies Chlor konnte nicht entdeckt werden, die Abwesenheit alles Chlorgeruchs und der Mangel aller Einwirkung der Flüssigkeit auf eine schwache Lösung von Indigblau verbannen jeden Gedanken an eine Ausscheidung von Chlor aus dem Quecksilberchlorid durch den Faserstoff.

Was den Faserstoff anbetrifft, welcher in der Sublimatlö-

sung gelegen hatte, so habe ich mich durch Behandlung desselben mit gesättigter Kochsalzlösung, mit alkalischen Auflösungen und mit Zinnchlorür überzeugt, dass er wie der Eiweissstoff mit Quecksilberchlorid verbunden ist, und dass diese Verbindung sich in mehrfacher Hinsicht wie die entsprechende Eiweissverbindung verhält.

Sie wird zum Theil zersetzt, wenn man sie in eine gesättigte Auflösung von Kochsalz oder Salmiak bringt. Die salzige Lösung enthält dann einen Antheil des Sublimats, und der zurückbleibende Faserstoff, obwohl er nicht vollkommen von dem darin enthaltenen Chloride frei wird, nimmt den grössten Theil seiner vorherigen Eigenschaften, seine Halbdurchsichtigkeit, Elasticität und gewöhnliche Consistenz wieder an.

Obgleich alle diese Thatsachen beweisen, dass der Aetzsublimat in Berührung mit Faserstoff und Eiweiss sich mit ihnen verbindet, ohne eine Zersetzung zu erleiden, so bin ich doch weit entfernt zu glauben, dass diese Verbindungen ohne Zersetzung längere Zeit, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, zu bestehen vermöchten. Einige Versuche mit diesen Verbindungen, welche mehrere Monate alt waren, bewiesen, dass die eingetretene oberflächliche und geringe Zersetzung ein secundäres von den angegebenen Umständen abhängiges Resultat sei. Diese Zersetzung ist ganz bekannten Thatsachen gemäss, nach welchen der Sublimat in Berührung mit Thier- und Pflanzenstoffen sich allmählig in Quecksilberchlorür verwandelt.

Schlussfolgerungen.

1) Eiweissstoff und Faserstoff verbinden sich unmittelbar mit Quecksilberchlorür, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

2) Die Verbindung des Eiweisses mit Quecksilberchlorid ist in der Kälte in den Lösungen der alkalischen Chlorüre, Jodüre und Bromüre auflöslich.

3) Die Verbindung des Eiweisses mit Quecksilberchlorid (Chlorquecksilber-Eiweiss, chlorohydrargirate d'albumine) besteht aus 10 At. Eiweiss und 1 At. Quecksilberchlorid.

4) Die Löslichkeit der genannten Verbindung in Kochsalzlösung verdient die Aufmerksamkeit der Aerzte. Es müssen bei Behandlung der Vergiftungen mit Quecksilberchlorid mit Eiweiss sobald als möglich Brechmittel angewandt werden, um

die Wiederauflösung der unlöslichen Verbindung durch das in den Speisen enthaltene Kochsalz zu verhindern.

5) Bei der zuerst von Chaussier vorgeschlagenen Anwendung des Aetzsublimats zur Conservation anatomischer Präparate bildet sich zwischen dem organischen Gewebe und dem Sublimat eine ähnliche Verbindung wie die, welche Eiweiss und Faserstoff geben.

II.

Ueber die Aether einiger Brenzsäuren und einen neuen durch die Wirkung des Chlors auf Schleimsäureäther entstehenden Aether.

Von

J. Malaguti.

(Annal. d. chim. Mars 1837.)

Der Zweck, welchen ich bei der Darstellung der Aether einiger Brenzsäuren vor Augen hatte, war keinesweges die Berichtigung der Analysen dieser Säuren, da kein Zweifel an der Richtigkeit derselben ist. Da aber die Aether der Brenzsäuren noch nicht bekannt waren, so hoffte ich bei dem Studium derselben einige Thatsachen aufzufinden, die mich in Verbindung mit anderen von mir gemachten Erfahrungen in den Stand setzen würden, die Brenzsäuren unter einem eigenthümlichen Gesichtspuncte zu betrachten.

Nachdem ich den Brenzcitronenäther, Brenzschleimäther und Brenzweinäther gefunden und untersucht, und mich dabei überzeugt hatte, dass diese Körper nicht geeignet seien, meine Voraussetzungen zu bestätigen, gab ich es auf, neue Verbindungen der Art zu suchen, und entschloss mich, die gemachten Erfahrungen bekannt zu machen, weniger um einige neue zusammengesetzte Aetherarten, als um die interessante Art der Einwirkung kennen zu lehren, welche das Chlor auf die eine dieser Aetherarten, den Brenzschleimäther, ausübt.

Ich werde deshalb vorzüglich den Brenzschleimäther im Detail beschreiben, und die beiden anderen kürzer, da sie nicht mehr Interesse darbieten, als ein anderes Salz, aus einer bekannten Base und einer bekannten Säure zusammengesetzt.

lan erhält den Brenzweinäther und Brenzcitronenäther auf e Weise wie den Citronenäther, mit dem einzigen Un-ede, dass man 4 bis 5 Mal cohobiren, und Salzsäure er Schwefelsäure anwenden muss.

eide Aetherarten sind destillirbar, aber ein Theil zersetzt ler destillirte Theil ist nach dem Waschen sehr rein.

e Unterschiede zwischen beiden Verbindungen, die sich er Hinsicht ähnlich sind, ergeben sich aus folgender cht:

	Brenzcitronenäther.	Brenzweinäther.
enz.	Flüssig.	desgleichen.
	Farblos u. durchsichtig	desgleichen.
ack.	Bitter durchdringend.	desgleichen.
.	Schwach kalmusähnl.	desgleichen.
ches Gewicht.	1,040 bei + 18,5° C.	1,016 bei 18,5° C.
keit.	In allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, aber kaum merklich in Wasser löslich.	desgleichen.
nct.	Bei + 225° bei 75,8 M., er erhöht sich aber bald, da ein Theil zersetzt wird.	Bei 218° (75,8 M.); übrigens wie Brenzcitronenäther.
n.	Neutral.	desgleichen.
dlichkeit.	In der Kälte fast unentzündlich, aber brennbar bei höher. Temper.	desgleichen.
ng des Kali.	Bildung von Kalisalz und Alkohol.	desgleichen.
esAmmoniaks.	Keine.	desgleichen.
ng des Kalk-, und Strontian-s, so wie des ren Silbers.	In Salpetersäure löslicher Niederschlag.	Keine Fällung.

	Brenzcitronenäther.	Brenzweinä
Wirkung der Salpetersäure.	In der Kälte keine; in der Wärme langsame Zersetzung.	Gleiche Wir aber mit grö Energie.
Wirkung d. Salzsäure.	Keine, weder in der Wärme noch in der Kälte.	In der Kälte A sung ohne Ze zung; bei 80 fortige Zersetz
Wirkung der Schwefelsäure.	In der Kälte Auflösung ohne Zersetzung, in der Wärme sofortige Zersetzung mit Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung eines kohligen Absatzes.	In der Kälte A sung und lang Zersetzung; i Wärme sofort. setzung mit Ent kelung von sch liger Säure und dung von Koh
Wirkung des Chlors, Broms und Jods.	Keine.	desgleichen.
Wirkung d. Wassers.	Bei längerer Einwirkung Zersetzung in Säure und Alkohol.	desgleichen.

Die folgenden Analysen bestätigen vollkommen die Zu mensetzung und das Atomgewicht, wie sie von Duma die Brenzcitronensäure und von Pelouze für die Brenzw säure angegeben worden sind.

0,336 Gr. Brenzcitronenäther gaben:

Kohlensäure	0,709 =	Kohlenstoff	58,34
Wasser	0,230 =	Wasserstoff	7,59.

0,680 Gr. gaben:

Kohlensäure	1,440 =	Kohlenstoff	58,55
Wasser	0,474 =	Wasserstoff	7,73.

Hieraus ergiebt sich im Mittel:

	Gefunden:		Berechnet:		
Kohlenstoff	58,44 =	C_{18}	687,933 *)	58,53	Brenzcitronensäure. Ae
Wasserstoff	7,66 =	H_{14}	87,357	7,43	$C_{10}H_4O_3 + C_8$
Sauerstoff	33,90 =	O_4	400,000	34,04	
	100,00		1175,290	100,00.	

*) Der Verf. nimmt mit Dumas das Atomgewicht des Kohle halb so gross an als Berzelius. d. R

0,380 Gr. Brenzweinäther gaben:

Kohlensäure	0,794	=	Kohlenstoff	57,77
Wasser	0,302	=	Wasserstoff	8,82.

0,566 Gr. gaben:

Kohlensäure	1,169	=	Kohlenstoff	57,10
Wasser	0,435	=	Wasserstoff	8,58.

Diess giebt im Mittel:

	Gefunden:	Berechnet:			
ohlenstoff	57,43 = C_{18}	687,933	57,91	Brenzweinsäure.	Aether.
asserstoff	8,67 = H_{16}	99,827	8,31	$C_{10}H_6O_3$ +	$C_8H_{10}O$
uerstoff	33,90 = O_4	400,000	33,78		
	100,00	1187,760	100,00		

Brenzschleimäther.

Man bereitet den Brenzschleimäther durch Abdestilliren der ilfte des Volums und 4- bis 5maliges Zurückgeben des Uebergangenen aus einem Gemische von 10 Th. Brenzschleimsäure,) Alkohol von 0,814 und 5 Salzsäure. Bei der letzten Deslation unterbricht man die Operation, wenn die übergehende lüssigkeit sich zu färben anfängt. Man mischt das Destillat it Wasser, wobei sich eine ölige Substanz ausscheidet, die in enig Minuten in Tafeln und Prismen mit 4-, 6- oder 8seitiger asis krystallisirt. Man bringt diese Krystalle auf ein Filter, scht sie mit kaltem Wasser und trocknet sie durch Auspresn zwischen Fliesspapier. Um sie ganz rein zu erhalten, muss an sie mehrmals destilliren, bis sie keine Spur eines Rückandes mehr hinterlassen. Dabei ist es nöthig, die kleine lenge von Flüssigkeit abzusondern, welche sich am Halse der etorte condensirt, ehe die Masse ins Sieden kommt.

Auf diese Weise erhält man den Brenzschleimäther vollmmen rein, und er zeigt dann folgende Eigenschaften.

Er stellt eine blättrige Masse mit 4-, 6- und 8seitigen Fläen dar, die einem Prisma mit rhomboidaler Basis angehören, farblos, durchsichtig, und fühlt sich sehr fettig an. Der rke Geruch erinnert an das benzoësaure Methylen und etis an Naphthalin. Auf die Zunge gebracht bewirkt er zuerst ı Gefühl von Kälte, dann einen stechenden, bittern und vorergehenden Geschmack, wie manche flüchtige Oele, zuletzt en angenehmen Nachgeschmack, der zwischen Fenchel und

Anis steht. Specifisches Gewicht 1,297 bei 20°; Schmelzpu
+ 34, Siedepunct zwischen 208 bis 210 bei 75,6 M. B
Bei der Destillation bleibt weder ein Rückstand, noch tritt e
merkliche Veränderung ein. Er löst sich in allen Verhältn
sen in Alkohol und Aether, aber kaum merklich in Wass
besitzt keine Wirkung auf Pflanzenfarben; bei gewöhnlic
Temperatur an ein brennendes Licht gebracht entzündet er si
nicht. Kali und Natron wirken auf den Brenzschleimäther w
auf die übrigen zusammengesetzten Aetherarten. Ammoniak
wirkt nicht darauf. Kalk-, Baryt- und Strontianwasser b
wirken in der weingeistigen Lösung des Brenzschleimäthers
nen Niederschlag, welcher bei Zusatz einiger Tropfen Was
verschwindet. Kalte Salpetersäure macht den Brenzschleimät
anfangs flüssig, löst ihn auf und zersetzt ihn. Schwefel- u
Salzsäure lösen ihn in der Kälte ohne Zersetzung auf. I
Anwendung von Wärme zersetzen sie ihn. Wird der Bren
schleimäther aufbewahrt, so verändert er sich, er wird etw
gefärbt und hinterlässt einen Rückstand bei der Destillati
Wegen dieser leichten Veränderlichkeit muss man den Aeth
ehe man ihn zu Versuchen anwendet, immer ein oder mehr
Male destilliren, weil man ausserdem sich nicht auf die R
sultate verlassen kann.

Die von mir gefundene Zusammensetzung des Brenzschlei
äthers beweist die Genauigkeit der Analyse der Säure, welc
vor einigen Jahren von Pelouze angestellt worden ist,
wie die Richtigkeit des von Boussingault bestimmt
Atomgewichts.

1) Substanz 0,423.
   Kohlensäure 0,922 = Kohlenstoff 60,26
   Wasser 0,225 = Wasserstoff 5,90.

2) Substanz 0,512.
   Kohlensäure 1,111 = Kohlenstoff 60,00
   Wasser 0,269 = Wasserstoff 5,83.

Hieraus ergiebt sich im Mittel:

	Gefunden:		Berechnet:		
Kohlenstoff	60,26	$= C_{28}$	1070,118	60,45	Brenzschleimsäure. Aether.
Wasserstoff	5,86	$= H_{16}$	99,836	5,64	$C_{20}H_6O_5 + C_8H_{10}O$
Sauerstoff	33,88	$= O_6$	600,000	33,91	
	100,00		1769,954	100,00	

Ich benutzte die vollkommene Flüchtigkeit des Brenzschleimäthers, um die Dichte seines Dampfes nach der Methode von Dumas zu bestimmen. Die erhaltenen Data waren:

Ueberschuss des dampfvollen über den mit Luft gefüllten Ballon	0,473
Temperatur des Dampfes	+ 230°
Barometerstand	0,765 M.
Lufttemperatur	+ 19
Inhalt des Ballons	212 C. C.

Hieraus ergiebt sich das Gewicht von 1000 Cub. C. des Dampfes bei 0° und 0,76 M. Bar. = 6,312 Gr. und die Dichtigkeit dieses Dampfes = 4,859.

Die Berechnung giebt:

28 Vol. Kohlenstoff	11,799
16 Vol. Wasserstoff	1,100
6 Vol. Sauerstoff	6,615
	19,514

$$\frac{19,514}{4} = 4,878.$$

Das Atom des Brenzschleimäthers gleicht demnach darin dem der meisten übrigen zusammengesetzten Aetherarten, welches gewöhnlich 4 Volumen Dampf entspricht.

Wirkung des Chlors auf den Brenzschleimäther.

Lässt man einen Strom von gewaschenem und trockenem Chlor am Boden eines mit reinem Brenzschleimäther gefüllten Cylinders eintreten, so bemerkt man, dass der Aether schmilzt, sich beträchtlich erwärmt und bei längerer Einwirkung des Chlors sich gelb färbt. Dabei entweicht nun das überschüssige Chlor, war aber das einströmende Chlor nicht vollkommen trocken und rein, so findet eine schwache Entbindung von Salzsäure Statt. Man lässt das Chlor so lange hindurchstreichen, bis alle Temperaturerhöhung verschwunden und die Temperatur der Flüssigkeit constant geworden ist. Darauf leitet man einen Strom von trockner Luft hindurch, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und bewahrt diese sodann im luftleeren Raume oder in vollkommen gefüllten und gut verschlossenen Flaschen auf. Vergleicht man das Gewicht des angewandten Brenzschleimäthers mit dem des Products, so findet man es auf das Doppelte erhöht.

Die erhaltene Flüssigkeit, welche ich Chlor-Brenzschlei äther (éther chloropyromucique) nennen will, ist vollkomm durchsichtig, von Syrupsconsistenz, sie besitzt einen stark und angenehmen Calicanthus-Geruch, einen bittern Geschma der sich langsam entwickelt, aber sehr anhaltend ist. Ihr sp cifisches Gewicht ist bei + 19,5 = 1,496, sie reagirt nic auf die Pflanzenfarben und ist nicht flüchtig; will man sie de tilliren, so entwickelt sich eine beträchtliche Menge Salzsäu die Masse schwärzt sich, wird dick, setzt Kohle ab, und d flüssige Product der Destillation beträgt nur sehr wenig Verhältniss zur angewandten Menge. Sie löst sich sehr leic in Alkohol und Aether auf; der feuchten Luft ausgesetzt wi sie weiss wie Milch, im luftleeren Raume nimmt sie ihre Durc sichtigkeit wieder an, aber man findet dann in der Masse ei kleine Menge Salzsäure. Wasser bringt dieselbe Veränderu wie feuchte Luft, aber schneller, hervor. Uebergiesst man d Chlor-Brenzschleimäther mit einer heissen und concentrirt Kalilösung, so färbt sich die Masse sogleich, der Aether ve schwindet und es entsteht unter lebhafter Reaction ein weiss käsiger Niederschlag. Verdünnt man die Masse mit einer g wissen Menge Wasser und bringt die Temperatur bis zum Si den, so verschwindet der Niederschlag, es entwickelt sich v Alkohol, und in derFlüssigkeit, die nun tief roth erscheint, fin man Chlor, aber keine Brenzschleimsäure. Lässt man trockn Ammoniakgas auf eine weingeistige Auflösung des Chlor-Bren schleimäthers wirken, so entsteht salzsaures Ammoniak, ei kleine Menge blausaures Ammoniak, es wird viel Kohle fr aber es entbindet sich nur der Ueberschuss des Ammoniakgas Alle diese Erscheinungen sind von Erhöhung der Temperat begleitet.

Diese Eigenschaften beweisen unwiderleglich, dass d Brenzschleimäther, wenn er der Einwirkung des Chlors au gesetzt wird, sich in einen eigenthümlichen Körper von w unterschiedenen Eigenschaften verwandelt. Die Analyse w uns über die Natur desselben einigen Aufschluss geben.

Die Versuche wurden mit Proben von verschiedenen Da stellungen angestellt. Es wurde der Liebig'sche Apparat a gewandt, und alle Sorge getragen, dass das sich bilde Chlorkupfer am Anfange des Chlorcalciumrohres vermöge

niederen Temperatur sich verdichten musste, während das Wasser noch verdampfen konnte.

1) Substanz 0,601.

Kohlensäure 0,651 = Kohlenstoff 29,95

Wasser 0,153 = Wasserstoff 2,82.

2) Substanz 0,778.

Kohlensäure 0,852 = Kohlenstoff 30,28

Wasser 0,192 = Wasserstoff 2,73.

Das Chlor suchte ich zu bestimmen, indem ich eine gewisse Menge Chlor-Brenzschleimäther in einer Röhre mit kaustischem Kalk erhitzte, der kurz vorher gewaschen und geglüht worden war. Ich löste dann das Ganze in reiner Salpetersäure auf, filtrirte und fällte es durch salpetersaures Silber.

1) Substanz 1,130.

Chlorsilber 2,287 = Chlor 49,91.

2) Substanz 1,802.

Chlorsilber 3,634 = Chlor 49,75.

Das Mittel aus diesen Analysen ist:

	Gefunden:			Berechnet:
Kohlenstoff	30,11 =	C_{28}	1070,11	30,22
Wasserstoff	2,77 =	H_{16}	99,83	2,81
Chlor	49,83 =	Cl_8	1770,60	50,00
Sauerstoff	17,29 =	O_6	600,00	16,97
	100,00		3540,54	100,00.

Berücksichtigt man die gänzliche Abwesenheit aller bemerkbaren Zersetzungserscheinungen bei der Einwirkung des Chlors auf den Brenzschleimäther, und die Erscheinungen bei der Einwirkung des Kalis auf die neue Verbindung, nämlich die Entwicklung von Alkohol und das Verschwinden der Brenzschleimsäure, so wird es sehr wahrscheinlich, dass das Chlor sich ganz einfach mit der Säure des Aethers verbindet und eine neue Säure bildet, ohne weder die Zusammensetzung der Base noch die Art des Products zu verändern. Die rationelle Formel dieses neuen Körpers würde sein:

$$\underbrace{C_{20}\ H_6\ O_5\ Cl_8}_{\text{Neue Säure.}} + \underbrace{C_8\ H_{10}\ O.}_{\text{Aether.}}$$

nämlich ein neuer zusammengesetzter Aether, der aus einem andern Aether durch blosse Zufügung eines neuen Elementes

entspränge. Leider wirken Kali und Ammoniak mit solcher Energie auf den neuen Aether, dass man nicht hoffen darf, die neue Säure zu isoliren, deren Name sein würde: *Chlorbrenzschleimsäure (a. chloropyromucique)*. Die Wirkung des Chlors auf den Brenzschleimäther ist ohne anderes Beispiel. Allerdings kennt man die Wirkungen des Chlors auf die zusammengesetzten Aetherarten fast noch gar nicht, aber das Wenige, was man davon kennt, bietet keinen analogen Fall dar. Ich habe die Wirkung des Chlors auf Citronenäther, Schleimäther, Brenzcitronenäther, Brenzweinäther, Kampheräther und Oenanthäther untersucht; mit Ausnahme der beiden letzteren zeigten die übrigen keine Reaction, und die Erscheinungen, welche ich bei der Einwirkung des Chlors auf Kampheräther und Oenanthäther beobachtet habe, sind Substitutionserscheinungen, die ich später beschreiben werde, und die mit denen, welche beim Brenzschleimäther eintreten, in keinem Bezuge stehen.

III.

Versuch über die Wirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit (Liqueur des Hollandais) und einige Aetherarten.

Von

L a u r e n t.

(Annal. d. chim. Decbr. 1836.)

In der Uebersicht der organischen Verbindungen, die ich mit Hülfe meiner Theorie entwarf, habe ich, hauptsächlich in der Reihe des Aetherins, verschiedene hypothetische Verbindungen eingeschaltet. Bei dem Bestreben, diese Hypothesen zum Theil durch's Experiment zu bestätigen, versuchte ich auch die Wirkung des Chlors auf mehrere ätherische Verbindungen, wie z. B. auf die holländische Flüssigkeit, den Hydrochloräther, das essigsaure Methylen u. s. w. Diese kostspielig darzustellenden Stoffe sind so flüchtig, dass das Chlor, welches ich darauf wirken liess, durch die dadurch entwickelte Salzsäure den grössten Theil davon mit sich nahm, weshalb mir zur sorgfältigeren Untersuchung nicht Stoff genug übrig blieb. A

betrachte ich einen Theil dieser Arbeit nur als einen Versuch, der noch viel zu thun übrig lässt.

Wirkungen des Chlors auf die holländische Flüssigkeit.

In einer Anmerkung, welche ich über das Chlorür des Aldehydens mitgetheilt habe, benannte ich zwei unbekannte Verbindungen mit den Namen Chlorätheris und hydrochlorsaures Chlorätheris. Dabei theilte ich auch die Methode mit, sie darzustellen. Hierzu musste man jedoch das gasförmige Chlorür des Aldehydens sich erst darstellen, und darauf abwechselnd das Chlor und das Kali einwirken lassen. Später habe ich mich dazu einer kürzeren Methode bedient. Die holländische Flüssigkeit brachte ich in einen kleinen Kugelapparat von Liebig, und liess darauf trocknes und gewaschenes Chlor streichen. Die ersten Tage, während welcher sich stets Chlorwasserstoffsäure entwickelte, operirte ich sehr langsam. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, was von einem Ueberschuss von aufgelöstem, nicht gebundenem Chlor herrührte, welches nicht sogleich reagirt, denn durch gelinde Erwärmung entwickelt sich augenblicklich dieses Chlor, und die Flüssigkeit wird umgefärbt, obgleich sie immer noch Wasserstoff an das Chlor, das man noch hineinstreichen lässt, abzugeben fortfährt. Den zweiten Tag liess ich die Operation etwas schneller gehen, und erhitzte zugleich die Flüssigkeit, welche weniger flüchtig geworden war, ein wenig. Zu Anfang des dritten Tages entwickelte sich noch etwas Chlorwasserstoffsäure. Gegen Mitte des Tages entdeckte ich im Rohre des Apparats einige quadratische krystallinische Schüppchen; da ich annahm, dass es kohlensaures Chlorid (chloride carbonique) sei, und da ich eigentlich die Verbindung, die ihr unmittelbar vorangehen muss, zu erhalten wünschte, so hielt ich mit dem Chlorstrom inne.

Die erhaltene Flüssigkeit destillirte ich mehrmals hinter einander, um das Chlor und die Salzsäure, die sie noch enthielt, zu verjagen, dann setzte ich die erste und letzte Menge, die nur wenig krystallinische Materie enthielt, bei Seite. Das mitten inne stehende Product ist ungefärbt und schwerer als Wasser; unlöslich in dieser Flüssigkeit, sehr löslich in Alkohol und Aether, verflüchtigt sich ohne Zersetzung, besitzt ei-

nen eigenthümlichen aromatischen Geruch und brennt mit einer grünen russigen Flamme. In dieser Hinsicht gleicht es der holländischen Flüssigkeit, doch ist sie weniger flüchtig. Hauptsächlich unterscheidet sie sich aber von dieser letzteren durch die besondere Wirkung, die ein Stück kaustisches Kali darauf ausübt.

Erhitzt man gelinde, so giebt sich eine sehr lebhafte Wirkung kund, die Temperatur steigt und es entweicht ein neues Oel von ausnehmend starkem Geruche, welcher an den erinnert, der während der Klärung (défécation) des Rübenzuckers sich verbreitet. Als ich die Vorlage an die Nase nahm, erhielt ich eine so starke Erschütterung, wie sie das kaustische Ammoniak hervorbringt.

Diese Flüssigkeit der Analyse unterworfen, gab von 0,422 Gr. angewandten Stoffes:

0,221 Gr.	Kohlensäure	enthaltend	Kohlenstoff	0,06034
0,049 Gr.	Wasser	„	Wasserstoff	0,00548
			Chlor	0,35618
				0,42200

welches für 100 beträgt:

		Berechnet:	Gefunden:
C^8	305,72	14,55	14,30
H^4	25,00	1,18	1,30
Cl^8	1770,56	84,27	84,40
	2101,28	100,00	100,00.

Diese Formel ist die des hydrochlorsauren Chloräthers, denn man kann sie auch so schreiben:

$$C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2.$$

Sie giebt vollkommenen Aufschluss über die Zusammensetzung. Wenn die holländische Flüssigkeit folgende Formel hat

$$C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$$

so ersieht man, dass vier Atome Wasserstoff diesem Radical entnommen und durch vier Atome Chlor ersetzt worden sind. Die Salzsäure ausserhalb des Radicals gestellt, muss, meiner Theorie zufolge, durch kaustisches Kali weggenommen werden, was ich weiter oben gezeigt habe. Da ich aber fürchtete, dass diese starke Wirkung, wobei ich einen geringen Bodensatz von Kohle erhielt, das Radical, das ich erhalten w[illegible] nicht eben so wie die Rothglühhitze verändern möchte,

less ich das, was ich noch an Hydrochlorat hatte, mit einer kalischen Lösung des kaustischen Kalis kochen. Dann goss ich Wasser hinzu, wodurch ein Oel, dem durch festes Kali haltenen im Geruch ganz ähnlich, geschieden wurde. — Die ässrige Lösung ward durch salpetersaures Silber stark gefällt. as neue Oel ist ungefärbt, schwerer als Wasser, löslich in lkohol und Aether, flüchtig ohne Zersetzung und brennt mit rüner Flamme. Ich erhielt nicht genug, um die Analyse zu achen, da es aber Chlor enthält, so schliesse ich, dass es ch durch die Formel C^8 H^2 Cl^6, welches die des Radical hlorätheris ist, wird darstellen lassen.

Die hypothetische Reihe, die ich angegeben habe, findet ch also fast gänzlich durch die Erfahrung bestätigt; es fehlen ur zwei Ausdrücke (termes) dabei, das Chlorätheris und das Chlorätheres. Da man aber ihr Hydrochlorat kennt, so bin ich berzeugt, dass man sie erhalten wird, wenn man diese letzren durch Kali behandelt.

Ich hatte zu wenig von oben erwähnten Krystallen, um ich zu überzeugen, dass es wirklich kohlensaures Chlorid chloride carbonique) sei. Herr Caillat, Professor der Chele zu Crignon, stellte mir späterhin eine krystallisirte Subanz zu, die er dadurch erhalten hatte, dass er das Chlor uf die holländische Flüssigkeit bei Abschluss des Sonnenlichtes ehr lange einwirken liess. Indem ich sie untersuchte, fand h alle Eigenschaften des kohlensauren Chlorides an ihnen, ch zeigte sich ihre Form, verglichen mit den Krystallen, die h gefunden hatte, ganz ähnlich. Man erhält also bei der nwirkung des Chlors auf das Doppeltkohlenwasserstoffgas ch und nach die holländische Flüssigkeit, das hydrochlorsaure lorätheres und endlich das kohlensaure Chlorid.

Diese Wirkungen verbreiten über die Schwierigkeiten eigen Aufschluss, die sich über die Kenntniss der Natur dieser zteren Körper erhoben haben. Man weiss, dass sich wähd ihrer Darstellung immer etwas Hydrochlorsäure entbindet, s unsere Chemiker auf die Vermuthung gebracht hat, dass holländische Flüssigkeit durch eine Verbindung des Chlors und s Doppeltkohlenwasserstoffgases nicht dargestellt worden ne, ungeachtet Gay-Lussac und Dumas durch ihre Arlen das Gegentheil zu erweisen strebten. Hier rührt die

Entwicklung der Salzsäure, wie bei der Darstellung des Naphtalinchlorürs von der Bildung einiger minder hydrogenirter Chlorüre her. Die Gegenwart dieser Säure bei der Darstellung des Benzinchlorürs rührt wahrscheinlich von derselben Ursache her. In der Voraussetzung, dass aus dem Hydrochloräther dieselbe Reihe entstehen könne, brachte ich einige Gramme in ein hohes und enges Fläschchen, füllte dieses vollends mit Chlor und verschloss es. Von Stunde zu Stunde öffnete ich die Flasche und füllte sie von Neuem mit Chlor; aber die grosse Menge Salzsäure, die sich jedes Mal beim Oeffnen des Fläschchens entband und verflüchtigte, nahm endlich allen Aether, der darin enthalten war, mit sich fort. Ich hoffe diese Versuch im Sommer wieder anzufangen, um zu sehen, ob ich nicht kohlensaures Chlorid erhalten kann.

Wirkung des Chlors auf das essigsaure Methylen.

Ich habe in der Reihe des Aetherens eine hypothetische Säure angenommen, die ich Chloressigsäure nannte, auch habe ich dabei das Chloral als ein chloressigsaures Kohlenchlorür (chloracetate de chlorure de carbone) analog dem Essigäther betrachtet. Die Formel, die ich davon gegeben habe, gründet sich auf Dumas's Erfahrungen, nach denen ich den Alkohol vor seiner Verwandlung in Chloral zu Essigäther umgestaltet. Liebig beweist neuerlich, dass der Alkohol durch Einwirkung des Chlors nur dann Essigäther giebt, wenn er nicht als absoluter vorhanden ist. Uebrigens hat sich dieser Chemiker vergebens bemüht, letztgedachten Aether in Chloral umzuwandeln. Als ich die Wirkung des Chlors auf das essigsaure Methylen versuchte, kannte ich diese Arbeit von Herrn Liebig noch nicht, und da ich die Existenz der Chloressigsäure aufrecht zu erhalten wünschte, so wollte ich mit dem essigsauren Methylen ein dem Chloral analoges Compositum darstellen, ein solches nämlich, welches sich durch eine Verbindung der Chloressigsäure mit dem Methylen oder mit einem davon abgeleiteten chlorhaltigen Radical erzeugen sollte. Ich liess also einen Strom von Chlor sehr langsam in das essigsaure Methylen treten, und hielt mit der Operation dann inne, als ich keine Hydrochlorsäure mehr sich entwickeln sah. Als die Flüssi[gkeit] schon stark gesättigt war, bemerkte ich in der Dunkelheit, —

le ankommende Chlorblase phosphorisirte, obgleich damals ine merkliche Wärmeentwicklung Statt fand. Ich destillirte erhaltene Flüssigkeit und goss die ersten Portionen, welche er einander gelagerte Flüssigkeiten enthielten, weg; den ckstand sammelte ich für sich, destillirte ihn mehrmals, bis s sein Siedpunct ziemlich constant war. Die rectificirte issigkeit ist ungefärbt, schwerer als Wasser, in welchem sich nicht löst. Alkohol und Aether lösen sie auf, sie cht bei 145 Grad und destillirt ohne Veränderung über. Die ssrige Lösung des kaustischen Kalis greift sie leicht an; sie rd braun dadurch; es entweicht ein Dampf, der die Augen zt und süss schmeckt. Gleichzeitig entsteht ein eigenthüm-bes Oel, während die wässrige Lösung Kaliumchlorür ein-hliesst, und wenn ich mich nicht täuschte, auch ameisensau-s Kali, denn nachdem ich das Chlor durch einen Ueberschuss n salpetersaurem Silber getrennt hatte, bildete sich durch's ichen in einer Schale eine grauschwarze Schicht von metal-ch glänzendem Ansehen. Ich habe das mit Chlor behandelte sigsaure Methylen durch Kupferoxyd analysirt und aus 0,435 ammen erhalten:

0,323	Kohlensäure	enthaltend Kohlenstoff	0,0893
0,067	Wasser	„ Wasserstoff	0,0074
		Chlor und Sauerstoff	0,3383
			0,4350.

0,523 Gr. dieser Materie mit kaustischem Kalk bis zur Rothglühhitze gebracht, gaben mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber, der 1,320 wog und 0,325 Gr. Chlor einschloss, was 62,1 p. C. beträgt. Diese Zahlen führen zu folgenden Formel:

		Berechnet:	Gefunden:
C^{12}	458,52	20,6	20,5
H^6	37,40	1,7	1,7
Cl^4	1328,00	59,7	62,1
O^4	400,00	18,0	15,7
	2223,92	100,0	100,0.

Diese Analyse giebt mehr als zwei Hunderttheile über die rechnete Menge an Chlor, und es wäre daher nöthig, sie iem ganz reinen Material zu wiederholen. Nichts desto iger fand ich, dass sie einige Wahrscheinlichkeit für die

Bereitungsart, nach welcher ich das Chloral darstellte, in s fasst, denn die Formel $C^{12} H^6 Cl^6 O^4$ kann auch so geschr ben werden: $C^8 H^2 Cl^4 O^5 + C^4 H^2 Cl^2 + H^2 O$. Sie der des essigsauren Methylens analog $= C^8 H^6 O^3 + C^4$ $+ H^2 O$, und zeigt an sich, dass in letzterem der Essigsä 4 Atome Wasserstoff entzogen und durch 4 Atome Chlor setzt werden sind, so wie, dass das Methylen 2 Atome W serstoffgas verloren und 2 Atome Chlor gewonnen hat. W die Formel $C^{12} H^6 Cl^6 O^4$ genau wäre, so wäre es sonder wie ich, von einem falschen Gesichtspuncte ausgehend, d zum vorhergehenden Resultate gelangt sei. Wäre ich von Zusammensetzung dieses Körpers vollkommen überzeugt, würde ich ihn chloressigsaures Chlormethylas nennen. Unt dessen und bis seine Analyse besser begründet ist, nenne ihn mit dem wenig bezeichnenden Namen Chloryl.

Ich habe gezeigt, dass bei der Behandlung des Chlo mit Kali man einen neuen zusammengesetzten Körper von öli Beschaffenheit erhält. Ueber seine Eigenschaften kann ich wenig sagen, denn ich hatte zu wenig, um ihn zu analysir er ist schwerer als Wasser, in welchem er unlöslich ist. Alkohol und der Aether lösen ihn auf; das kaustische K greift ihn nicht an, auch kann man ihn ohne Veränder destilliren.

0,412 Gr. von diesem zusammengesetzten Stoffe gaben

0,388 Gr. Kohlensäure	enthaltend	Kohlenstoff	0,107
0,100 Gr. Wasser	„	Wasserstoff	0,011
		Chlor	0,294
			0,412.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

		Berechnet:	Gefunden:
C^4	125,86	25,14	25,9
H^2	12,48	2,05	2,9
Cl^2	442,64	72,81	71,2
	607,98	100,00	100,0

welches diejenige ist, die dem Radical Chlormethylas, das im Chloryl angenommen habe, zukommt. Vorher erwäh ich, dass man bei Behandlung dieses letzteren mit Kali Chlormethylas, ein Chlorür und wahrscheinlich ameisensau Kali erhalte.

Man hätte sodann auch:

$$\overbrace{(C^8 H^2 Cl^4 O^3 + C^4 H^2 Cl^2 + H^2 O)}^{\text{Chloryl.}} + 4KO = 2Cl^2 K + \overbrace{2(C^4 H^2 O^3 + O K)}^{\text{Formiat.}} + C^4 H^2 Cl^2.$$

Wenn das Chloral sich aus dem Essigäther hätte erzeugen önnen, so würde die Existenz der Chloressigsäure durch die ammensetzung und die Reactionen des Chloryls dargethan orden sein. Man müsste also jetzt den Essigäther durch hlor behandeln, um zu sehen, ob man eine dem Chloryl ana- ge Verbindung erhielte. Indem Herr Liebig das Chlor auf soluten Alkohol einwirken liess, überzeugte er sich, dass ch anfänglich Aldehyd bildete, und dass dieses sich endlich Chloral umwandelte; indem er sodann die Art und Weise, ch welcher sich jene beiden letzten Körper gebildet haben, einander setzt, schliesst er: dass der gewöhnliche Aether ein yd des Radicals $C^8 H^{10}$ sei. Liebig stützt seine Ansich- daraus, dass das Wasser durch das Chlor nicht zersetzt rde, und behauptet: dass, wenn man dasselbe auf eine Ver- dung von Wasser und einfachem Kohlenwasserstoff einwirken e, der Wasserstoff diesem letztern nur allein entzogen werde, ährend das Wasser unverändert bleibe. Wollte man in der ganischen Chemie alle die Verwandtschaftsgesetze, die uns der Mineralchemie leiten, ohne Modification einführen, so ürde man oft Gefahr laufen, sich zu täuschen.

Wenn man sieht, dass das Chlor so vielen Kohlenstoff- rbindungen dem Wasserstoff entzieht, wie hätte man da vor- rsehen können, dass das Paraffin und Eupion ihm und an- eren viel energischer wirkenden Mitteln widerstehen würde? tunden lang liess ich einen Strom Chlor auf Rosen-Stearopten reichen, ohne ihm Wasserstoff entziehen zu können, selbst icht beim Erhitzen. Nur dann, als sich die Temperatur bis m Kochen erhob, bildete sich Salzsäure, dann ward jedoch les zerstört, und es zeigte sich eine Ablagerung von Kohle. Veil nun die verschiedenen isomerischen Verbindungen des ohlenwasserstoffes sich auf eine verschiedene Weise zeigen, d unsere Verwandtschaftsregeln unbrauchbar machen, so

geht daraus hervor, dass bei organischen Verbindungen d Verwandtschaft durch die Gruppirung der Molecule sehr be deutend abgeändert werden muss. Ich schliesse diess aus d Einfachheit der Verhältnisse in der Anzahl der Atome.

Dass das Wasser durch das Chlor nicht zersetzt wir berechtigt noch nicht zu dem Schlusse, dass es sich niema zersetzen würde, wenn es sich im Zustande des Hydrats be fände. Auch werde ich zeigen, dass wenn der Alkohol a ein Bihydrat des Aetherens betrachtet wird, seine Umwand lung in Aldehyd nach den gewöhnlichen Verwandtschaftsge setzen durch die Einwirkung des Chlors auf das gebunde Wasser erklärt werden kann, und zwar eben so leicht, a Herr **Liebig** die Verwandlung des Aldehydens in Essigsäu unter Einwirkung des Chlors und des freien Wassers gezei hat. — Ist die Formel des Alkohols $C^8 H^8 + O^2 H^4$, so i klar, dass, sobald man den Sauerstoff auf ihn einwirken läs ein Aequivalent Wasserstoff dem Radical entzogen und dur ein Aequivalent Sauerstoff ersetzt wird, wodurch das Ald hyden entsteht, dessen Formel $(C^8 H^6 O + H^2 O)$ ist. Läs man das Chlor auf den Alkohol einwirken, so zeigt sich di selbe Reaction, denn hier wird das Wasser auf doppelte Wei von der zersetzenden Kraft afficirt, vom Chlor einerseits u vom Kohlenwasserstoff andererseits; das Chlor wird den Wa serstoff anziehen, während der Kohlenwasserstoff sich d Sauerstoffes bemächtigt, um damit das Aldehyd zu bilden.

Herr **Liebig** erklärt die Umwandlung des Aldehyds Chloral auf eine sehr anschauliche Weise, indem er zeigt, da die sechs Atome Wasserstoff im Radical durch sechs Ato Chlor ersetzt werden; denn $(C^8 H^6 O + H^2 O) + Cl^{12} =$ $(C^8 Cl^6 O + H^2 O) + H^6 Cl^6$. Diese Formel für das Chl ral $C^8 (Cl^6 O) + H^2 O$ ist bei Weitem einfacher, als d nach meiner Hypothese gebildete, nach welcher sich dies Körper durch die Zersetzung des Essigäthers erzeugte; au ist sie vollkommen mit meiner Theorie im Einklange, de $C^8 : Cl^6 + O :: C^8 : H^8$.

Ich gebe hier eine neue Tabelle von den Chlorverbindun gen des Aetherens und des Methylens, welche auch zuglei

.. anderen Stoffe enthält, die seit der Bekanntmachung meiner ..eren Tabellen entdeckt worden sind.

Ethérène	$C^8\ H^8$
Hydrochlorate	$C^8\ H^8 + H^2\ Cl^2$
Chlorethérase	$C^8\ H^6\ Cl^2$
Hydrochlorate	$C^8\ H^6\ Cl^2 + H^2\ Cl^2$
Chloretherisé	$C^8\ H^4\ Cl^4$ unbekannt
Hydrochlorate	$C^8\ H^4\ Cl^4 + H^2\ Cl^2$
Chloretherese	$C^8\ H^2\ Cl^6$ unbekannt
Hydrochlorate	$C^8\ H^2\ Cl^6 + H^2\ Cl^2$
Chloretherose	$C^8\ Cl^8$
Chloride etherocique	$C^8\ Cl^8 + Cl^4$
Chloral	$C^8\ Cl^6\ O + H^2\ O$
Bromal	$C^8\ B^6\ O + H^2\ O$
Acide chloracetique	$C^8\ H^2\ Cl^4\ O + O^2$ unbekannt
Methylène	$C^4\ H^4$
Hydrochlorate	$C^4\ H^4 + H^2\ Cl^2$
Chloromethylase	$C^4\ H^2\ Cl^2$
Chloracete (Chloryle)	$C^4\ H^2\ Cl^2 + C^8\ H^2\ Cl^4\ O^2 + H^2\ O$
Chloromethylese	$C^4\ Cl^4$ unbekannt
Hydrochlorate	$C^4\ Cl^4 + H^2\ Cl^2$
Hydrobromate	$C^4\ Cl^4 + H^2\ Br^2$
Hydriodate	$C^4\ Cl^4 + H^2\ J^2$
Hydrosulfate	$C^4\ Cl^4 + H^2\ S$
Bromoforme	$C^4\ Br^4 + H^2\ Br^2$
Jodoforme	$C^4\ J^4 + H^2\ J^2$.

(Ich habe mit Fleiss alle diese neuen Namen französisch ..ssen, da ich nicht glauben kann, dass eine deutsche Ueber..ung derselben, selbst wenn sie durchgängig möglich wäre, .. Sache deutlicher machen würde. d. Uebers.)

Alle an diesen zusammengesetzten Körpern wahrnehmbaren ..tionen sind mit meiner Theorie im Einklange. Stets sieht .. die Körper der Reihe C H sich in andere Verbindungen ..elben Reihe umwandeln. Ich richte mich daher immer nach ..immten von mir festgesetzten Principien, und bilde nicht .. jeden Körper eine neue Theorie. Ausserdem stellen alle ..gliedrigen Formeln die Gegenwirkungen dar und sind de.. der unorganischen Chemie ähnlich.

Zuletzt habe ich noch die Existenz einiger dieser zusa mengesetzten Körper und ihre Bereitungsart zum Voraus gedeutet.

Noch bemerke ich, dass ich in meinen früheren Tabel eine unbekannte Verbindung, die ich *Methylid* nannte, auf nommen habe, da sie eine neutrale und dem Aldehyd o Acetal analoge Verbindung sein dürfte. Als Formel hatte ihr $= C^4 H^2 O + H^2 O$ angewiesen.

Herr Gregory hat vor Kurzem eine neue Verbind entdeckt, welche von Herrn Kane analysirt worden ist. I Formel ist $= C^4 H^5 O^{1/2} = C^4 H^3 O^{1/2} + H^2 O$; sie gel ihrer Reaction zufolge in die Reihe des Methylens, und e spricht dem Acetal, denn die Formel dieses letzteren ist $C^8 H^7 O^{1/2} + H^2 O$.

Ich könnte noch hinzufügen, dass ich das Fuselöl Kartoffeln als einen Alkohol dargestellt habe, welcher Formel $C^{20} H^{20} + H^4 O^2$ hat. Diese Ansicht ist neuer durch Hrn. Malaguti ausser allen Zweifel gesetzt worden. M wird mir entgegnen, dass die unpassende Formel $C^{20} H^{24}$ viele Andere vor mir vielleicht auf den Gedanken gebra habe, sie stelle das Oel als ein Hydrat dar. Welches v aber die Ursache dazu? Sicher die Einfachheit der Zahl (Verhältnisse). Nun was hier die Chemiker (in ihrer Ansic leitete, diess ist's auch gerade bei mir gewesen, was mir allen meinen Theorien zur Stütze gedient hat.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

) *Ueber die entfärbende Kraft der thierischen Kohle auf einige Farbstoffe.*

Hierüber sind von Anthon *) einige neue Versuche an-
estellt worden, welche zum Zwecke hatten, die Wirkungs-
eise der reinen thierischen Kohle auf mehrere rothe Farb-
offe kennen zu lernen. Die angewandte Kohle war frisch
geglüht und dann mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogen worden.
Wässriger Cochenilleauszug wurde schon bei niedriger Tem-
ratur schnell und vollständig von der gereinigten Kohle ent-
rbt. Ein Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Natron
rminderte die entfärbende Kraft der Kohle. Salzsäure schien
cht merklich zu wirken.

Wurde die mit dem Farbstoffe gesättigte Kohle nochmals
i höherer Temperatur versucht, so entfärbte sie eine neue
iantität des Auszugs. Wird die bei höherer Temperatur ge-
tigte Kohle, welche an siedendes Wasser keinen Farbstoff
giebt, mit kaltem Wasser digerirt, so löst diese wieder et-
as von dem Farbstoffe auf; ein Umstand, der von praktischer
ichtigkeit ist, indem er die Nothwendigkeit zeigt, die Kohle
s Flüssigkeiten, welche man bei Siedhitze entfärbt hat, vor
m Erkalten zu entfernen.

Alkalische Flüssigkeiten entziehen der gesättigten und mit
asser gewaschenen Kohle einen Theil ihres Farbstoffes.

Uebergiesst man die gesättigte und gewaschene Kohle mit

*) Buchn. Repertor. 2. R. Bd. IX, S. 329.

der Auflösung eines organischen Stoffes, den die Kohle aufzunehmen vermag, so tritt ein theilweiser Austausch ein, die Flüssigkeit giebt Farbstoff ab und nimmt von dem in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffe etwas auf. Diesen Versuch stellt man am besten mit Coloquintenauszug an, er wird roth, während er einen Theil seiner Bitterkeit verliert.

---

2) *Ueber die Zersetzung des kohlensauren Kalkes durch die Hitze.*

Von

G a y - L u s s a c *).

Man hat seit langer Zeit behauptet, dass das Brennen des Kalksteins durch die Gegenwart von Wasser begünstigt werde, und diese Meinung scheint selbst von denen angenommen zu sein, welche sich mit dem Kalkbrennen beschäftigen. Dumas nimmt den Einfluss des Wassers als ganz unbezweifelt an, und giebt davon eine doppelte Erklärung. „Entweder", sagt er, „wirkt es auf den kohlensauren Kalk, indem es für eine sehr kurze Zeit die Stelle der Kohlensäure einnimmt, und ein Hydrat bildet, das durch die Rothglühhitze wieder zersetzt wird; oder das Wasser wird durch die Kohle des Brennmaterials zersetzt, und verwandelt sich in Gase, unter denen sich auch Kohlenwasserstoffgas befindet. Dieses wirkt nun auf die Kohlensäure des Kalkes und strebt, dieselbe in Kohlenoxyd umzuwandeln, wodurch ihre Trennung vom Kalke erleichtert wird. Daher muss der frischgebrochene und noch feuchte Kalkstein sich leichter brennen lassen, als der trockene. Die meisten Kalkbrenner kennen diese Thatsache recht wohl, und befeuchten den schon längere Zeit gebrochenen Kalkstein, ehe sie ihn in die Oefen bringen." Indessen ist die erste dieser beiden Erklärungsarten nicht zulässig, weil das Kalkhydrat sich schon bei einer weit niedrigeren Temperatur zersetzt, als die ist, bei welcher der kohlensaure Kalk unter Mitwirkung des Wasserdampfes seine Kohlensäure verliert.

Die zweite scheint mir bei Berücksichtigung der Umstände

*) Annal. d. chim. Octbr. 1836.

unter welchen die Verbrennung in den Kalköfen geschieht, ebenfalls nicht anwendbar zu sein. Ich will mich dabei nich aufhalten, sondern einige Beobachtungen mittheilen, welche mir die richtige Erklärung des Einflusses, welchen das Wasser beim Kalkbrennen ausübt, zu geben scheinen.

Ich füllte eine Porcellanröhre mit Marmorstücken und brachte sie in einen Ofen, dessen Temperatur mit Leichtigkeit regulirt werden konnte. An das eine Ende der Röhre wurde eine Retorte angebracht, welche Wasser enthielt, um Dampf zu liefern, und an das andere eine Glasröhre, um die Kohlensäure aufzufangen. Die Temperatur wurde zuerst bis zur Zersetzung des Marmors gesteigert, sodann aber durch genaues Verschliessen des Aschenraumes bis zum dunklen Glühen erniedrigt, worauf die Kohlensäure sich zu entbinden aufhörte. In diesem Augenblicke wurde das Wasser in der Retorte zum Sieden gebracht, und sofort erschien die Kohlensäure in reichlicher Menge wieder. So wie die Zerstörung des Dampfes unterbrochen wurde, hörte die Entwicklung der Kohlensäure ebenfalls auf, und sie begann nicht eher wieder, als bis neuer Wasserdampf zugelassen wurde. Ich liess diese Umstände verschiedentlich abwechseln, die Resultate blieben sich immer gleich

Es scheint demnach erwiesen, dass der Wasserdampf wirklich die Zersetzung des kohlensauren Kalkes durch die Hitze begünstigt, und dass unter Mitwirkung desselben die Zersetzung bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen kann, als die ist, welche gewöhnlich dazu erfordert wird.

Die Wirkung des Wassers scheint mir hierbei eine rein mechanische zu sein. Wenn der kohlensaure Kalk bis zum Zersetzungspuncte erhitzt worden ist, so bildet sich um denselben eine Atmosphäre von Kohlensäure, welche auf die gebundene Kohlensäure drückt, so dass sie, um frei zu werden, den Druck dieser Atmosphäre überwinden muss. Diess kann nun nicht anders geschehen, als durch Erhöhung der Temperatur, oder dadurch, dass man die Kohlensäure entfernt und einen leeren Raum herstellt, oder auch dadurch, dass man sie durch Wasserdampf oder jede andere elastische Flüssigkeit, z. B. atmosphärische Luft, ersetzt.

Diese Erklärung wird durch folgenden Versuch bestätigt. Ich brachte kohlensauren Kalk in einer Porcellanröhre zu einer

etwas niedrigeren Temperatur, als die ist, bei welcher er s
zu zersetzen begonnen hatte, und liess dann einen Strom
atmosphärischer Luft in dieselbe eintreten. Die Entwickl
von Kohlensäure begann sogleich, sie dauerte so lange als
Luftstrom, hörte mit dessen Unterbrechung auf und beg
wieder, sobald er aufs Neue hergestellt wurde.

Es scheint mir demnach bewiesen, dass der Einfluss
Wasserdampfs beim Brennen des Kalksteins sich darauf
schränkt, einen leeren Raum für die Kohlensäure zu erzeu
und den Druck der ausgetriebenen Kohlensäure auf die n
im Kalke enthaltene aufzuheben. Man braucht bei Gegenw
von Wasserdampf eine niedrigere Temperatur zur Austreib
der Kohlensäure, indessen darf man diese Wirkung auch n
überschätzen. Das Wasser ist nur mechanisch in den K
steinen eingeschlossen, und mit Ausnahme einiger kleinen P
tionen im Innern der Stücke, die zu gross sind, als dass
Hitze sie schnell durchdringen und dieselben verjagen kön
verdampft der grösste Theil des Wassers ohne Nutzen und
gar auf Kosten des Brennmaterials, ehe der Kalkstein die
Zersetzung erforderliche Temperatur erreicht hat.

Ich bin zwar überzeugt, dass der Wasserdampf das B
nen des Kalks erleichtert, aber ich bin zweifelhaft, ob
wirkliche Vortheile in der Anwendung gewährt, weil
grosser Unterschied zwischen den Temperaturen ist, bei w
chen der kohlensaure Kalk für sich und unter Mitwirkung
Wasserdampf zersetzt wird. Wenn übrigens der Wasserd
nur eine mechanische Wirkung ausübt, ähnlich wie die at
sphärische Luft, so ist gar nicht abzusehen, wie er mehr w
ken soll, als der Luftstrom, welcher in Folge der Verbren
die Kalkmasse beständig beim Brennen durchzieht.

Die erleichterte Zersetzung des kohlensauren Kalkes d
den Wasserdampf, oder richtiger durch den leeren Raum
keine isolirt stehende Thatsache. Man darf als allgeme
Gesetz aufstellen, dass jede Zersetzung durch die Wärme o
ein chemisches Agens, bei welcher ein Gas entwickelt w
dadurch begünstigt werden kann, dass man den Körper in
nen leeren Raum hält, oder die entwickelten Gase verhin
einen Druck darauf auszuüben. Umgekehrt kann man die Z
setzung verzögern oder selbst ganz hemmen, wenn man

den Körper einen hinreichenden Druck durch Gas ausübt, von der nämlichen Natur, als das, welches sich entwickeln soll. So wird in dem interessanten Hall'schen Versuche der kohlensaure Kalk bei sehr hoher Temperatur zum Schmelzen gebracht unter dem Einflusse eines starken Druckes von Kohlensäure.

---

3) *Marsh's neue Methode zur Auffindung kleiner Quantitäten von Arsenik.*

James Marsh *) hat eine neue Methode angegeben zur Auffindung kleiner Quantitäten von Arsenik, welche sich darauf gründet, dass man die arsenikhaltige Substanz mit Körpern in Berührung bringt, welche Wasserstoffgas entwickeln. Das Gas nimmt das Arsenik auf, und wenn man dasselbe dann anzündet, so setzt sich das metallische Arsenik an einer über die Flamme gehaltenen kalten Fläche ab.

Diese Methode hat den Vortheil, dass sie in allen Fällen anwendbar ist, wo das Arsenik im oxydirten oder nicht oxydirten Zustande vorkommt, es sei als arsenige Säure oder Arseniksäure, als Realgar oder Operment, und dass die Gegenwart von organischen Substanzen die Auffindung des Giftes nicht erschwert. Sie kann demnach zur Ermittlung des Giftes in Nahrungsmitteln, Mageninhalt u. s. w. gebraucht werden.

Der Verf. fand durch Versuche bestätigt, dass man nicht nur kleine Quantitäten von Arsenik in flüssigen Nahrungsmitteln, Porter, Kaffee, Suppen, auf diese Weise aufzufinden, sondern auch allen Arsenikgehalt aus diesen Substanzen vollkommen auf diese Weise abzuscheiden im Stande sei. Es entweicht als Arsenikwasserstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgase gemengt.

Zündet man dieses Gasgemenge an, indem man es aus einer Röhre mit enger Oeffnung ausströmen lässt, so verbrennt zuerst der Wasserstoff, während sich das Arsenik, je nachdem mehr oder weniger Luft zutreten kann, entweder als metallisches Arsenik, oder als arsenige Säure absetzt. Hält man z. B. ein Stück Fensterglas über die Flamme, so erzeugt sich eine dünne Haut von metallischem Arsenik auf dessen Oberfläche

*) Edinb. new philos. Journ. Octbr. 1836.

lässt man die Flamme aber in eine an beiden Enden off
Glasröhre treten, so überzieht sich diese innerlich mit arseni
Säure. Richtet man die Flamme jedoch schief in die Röh
so dass sie gegen das Glas spielt, so setzt sie das Arse
zum Theil metallisch ab, und man kann dann auch den Ger
des Arseniks entdecken.

Der Apparat, welcher zu diesen Versuchen dient, ist
bekannte kleine Döbereiner'sche Wasserstoffgasreservoir,
einer an beiden Enden offenen, etwa $^3/_4$ Zoll weiten Glasrö
bestehend, welche in Form eines ungleichschenkligen Heb
so gebogen ist, dass der kürzere Schenkel etwa 5 und
längere 8 Zoll lang ist. Auf dem kürzern Schenkel wird m
telst eines gut schliessenden Korks ein Hahn befestigt, der s
in eine feine aufwärts gerichtete Spitze endigt. Das Ga
wird auf einem Holzblocke befestigt. Für Versuche mit grö
seren Mengen von Flüssigkeit kann man sich des ganz g
wöhnlichen Wasserstoffreservoirs bedienen, wie es zu d
Zündmaschinen gebräuchlich ist.

Ist die arsenikhaltige Substanz nicht flüssig, so kocht m
sie mit Wasser aus und filtrirt die Flüssigkeit ab. Flüssi
Substanzen können unmittelbar angewandt werden. Man bri
darauf in den Apparat ein Stück Zink und dann die zu unt
suchende Flüssigkeit, die man mit einer hinreichenden Men
von Schwefelsäure versetzt, um eine langsame Entwicklu
von Wasserstoffgas zu bewirken. Die ersten Portionen
Gases, welche mit atmosphärischer Luft gemengt sind, lä
man entweichen. Die folgenden zündet man an, während m
eine Glasplatte über die Flamme hält.

Will man das Arsenik als arsenige Säure haben, so w
det man statt der Glasplatte eine Glasröhre von 8 bis 10 Z
Länge an. Der Process kann so lange fortgesetzt und so
erneuert werden, bis zuletzt das Gas aus reinem Wasserst
gase besteht. Manche Flüssigkeiten schäumen bei diesem V
suche sehr stark, um diess möglichst zu verhindern, wird
innere Seite des Apparats mit Oel ausgestrichen oder ein
Tropfen Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit gegossen. Ü
brigens setzt sich dieser Schaum nach einiger Zeit von sel

Als Beweis der Empfindlichkeit der Methode giebt Mar
an, dass er von 1 Gran Arsenik in 28,000 Gr. Wasser ge

beim Anzünden des damit entwickelten Gases über 100 deutliche Arsenikkrusten erhalten habe.

Im Nothfalle kann man sich übrigens, wie sich von selbst versteht, statt des anzuwendenden Apparats auch einer blossen Flasche mit aufgesetztem Rohr bedienen, in welche man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Zink bringt.

Das Zink muss man aber vorher auf Arsenik prüfen, denn der Verf. hat gefunden, dass bisweilen das käufliche Zink ein arsenikhaltiges Wasserstoffgas liefert.

Statt der Glasplatte zum Auffangen des Arseniks schlägt Herapath *) vor, ein Glimmerblatt anzuwenden mit 3 Wassertropfen an verschiedenen Stellen. Lässt man die Flamme unter einem dieser Tropfen spielen, so erhält die Verdampfung des Wassers diesen Theil kalt, und die Kruste wird dicker. Kehrt man dann die Platte um und hält die Tropfen in geringer Höhe über die Flamme, so werden sie zu Auflösungen von reiner arseniger Säure, die man weiter untersuchen kann.

Herr Dr. Büchner jun. **) hat diese Methode geprüft und Marsh's Angaben bestätigt gefunden. Er beschreibt dabei ein ganz einfaches Verfahren, um die neue Methode anzuwenden.

Man bringe, sagt er, die zu prüfende Flüssigkeit (ich nahm eine sehr verdünnte Auflösung der arsenigen Säure) mit einigen Zinkstückchen in ein Setzkölbchen oder eine kleine Arzneiphiole, säure sie mit so viel Schwefelsäure oder Salzsäure an, dass nur langsame Gasentwicklung Statt finde, füge mittelst eines durchbohrten Korkes eine Gasentwicklungsröhre an und fange das sich entwickelnde Gas unter Wasser in einer kleinen Glocke (ein Opodeldokgläschen) auf. Ist diese gefüllt, so ziehe man sie in senkrechter Stellung aus dem Wasser und bringe in demselben Momente eine Flamme unter die Mündung, um das Gas anzuzünden, während man die Mündung aufwärts kehrt und gegen die Nase hält. Waren in der Flüssigkeit nur Spuren von Arsenik, so erkennt man diese durch den knoblauchartigen Geruch des verbrennenden Gases, bei grösseren Mengen desselben setzten sich ausserdem noch nach dem Verbren-

*) Magaz. of popular science. Decbr. 1836.

**) Buchner's Repertorium d. Pharm. 2. R. Bd. IX, Heft 2.

nen glänzend schwarze Flecken von reducirtem Arsenik an der innern Wandung des Glases an, oder es entsteht ein glänzender Ueberzug im ganzen Glase. Spült man das Glas mit Ammoniak aus und setzt dann Schwefelwasserstoff zu, so erhält man einen gelben Niederschlag. Eisen kann statt des Zinkes nicht angewandt werden, es nimmt das Gas kein Arsenik auf vielleicht weil es schon mit Kohle gesättigt ist.

---

4) *Ueber Einfach- und Dreifach-Chlorjod.*

Von

Robert Kane.

(Im Auszuge aus Phil. Magaz. and Journ. of science. June 1837.)

Das Journ. d. pharmacie, Fevr. 1837 enthält eine Abhandlung von Soubeiran, in welcher er eine Verbindung von 3 At. Chlor mit 1 At. Jod als neu beschreibt. Indessen hat der Verf. schon 1823 in dem Dublin Journ. of medical and chemical science, July 1832, denselben Körper, so wie ein niedrigeres Jod-Chlorid beschrieben. Da diese Abhandlung nicht allgemein bekannt geworden ist, so wiederholt der Verf. hier kurz die von ihm erhaltenen Resultate.

Um eine Verbindung von Chlor mit der grössten Menge von Jod zu erhalten, leitete der Verf. einen Strom von Chlor durch Wasser, in welchem Jod vertheilt war, so dass ein grosser Ueberschuss von Jod blieb. Die Flüssigkeit nahm eine tief braunrothe Farbe an, sie stiess Dämpfe von Chlorjod aus welche Nase und Augen in hohem Grade reizten; ihr Geruch war eigenthümlich und stand zwischen dem ihrer Bestandtheile mitten inne; sie röthete erst Lackmus und bleichte es sodann bei starker Abkühlung setzte sie eine beträchtliche Menge einer röthlichgelben Substanz ab, die sie in der Wärme wieder auflöste.

Zum Behufe der Analyse wurde ein Ueberschuss von reinem Kali zugefügt, das Ganze eingetrocknet und geglüht, sodann wieder aufgelöst, mit salpetersaurem Silber gefällt und die Mengung von Chlor- und Jodsilber durch Ammoniak geschieden. In zwei Analysen wurde erhalten:

	1.	2.	Mittel:
Chlor	22,36	23,76	23,06
Jod	77,64	76,24	76,94
	100	100	100.

Die Verbindung Cl + J würde enthalten:

Chlor	35,42	—	21,9
Jod	126,30	—	78,1
	161,72		100.

Die Auflösung dieses Chlorids in Wasser ist tief röthlich- lb. Auf der Haut bringt sie einen tiefgelben Fleck hervor d der Schmerz dauert auch nach dem Abwaschen fort. Beim hitzen wird es theilweise zersetzt und durch öftere Destilla- nen kann es vollkommen in Jod und Dreifach-Chlorjod zer- zt werden.

Mit rothem Quecksilberoxyd, rothem oder braunem Blei- yd oder den Oxyden des Kupfers in Berührung gebracht, twickelt es reichlich Sauerstoff, während das Chlorid und did des angewandten Metalles sich bildet, und etwas Jod i wird. Diese Reaction ist besonders bei Zink sehr auffal- d. Die Wirkung dieses Chlorjods auf Metallchloride zeigt hr interessante Phänomene, welche in der Originalabhandlung, f die der Verf. verweist, in tabellarischer Form zusammen- stellt sind. Mit Zinnchlorür giebt das Einfach-Chlorjod Zinn- lorid und Zinnjodür in glänzenden orangefarbenen Prismen, bei wird im ersten Augenblicke Jod frei, das sich aber chher wieder auflöst. Auch bei anderen Chlorüren wird das etall auf die höchste Stufe der Verbindung mit Chlor gebracht.

Dreifach-Chlorjod (Terchloride of jodine). Wenn eine aflösung von Einfach-Chlorjod wiederholt destillirt wird, so rmindert sich allmählig die Menge von Jod, welche jedes al frei wird, bis zuletzt eine Flüssigkeit bleibt, die sich un- ränder überdestilliren lässt. Sie enthält dann Dreifach-Chlor- l, das indessen sehr schwer rein zu erhalten ist. Dieselbe erbindung kann auch erhalten werden, wenn man zu Ein- ch-Chlorjod eine starke Auflösung von Aetzsublimat setzt, elche viel Jod niederschlägt. Wird die abgegossene Flüssig- it destillirt, so giebt sie fast reines Dreifach-Chlorjod.

Mehrere Analysen mit den Producten verschiedener Dar-

stellungsweisen angestellt, gaben zwar etwas abweichende I sultate, die aber doch innerhalb sehr enger Grenzen sich Formel 3 Cl + J näherten, welche giebt:

Chlor	35,42 × 3	106,26	45,66
Jod	126,30	126,30	54,34
		232,56	100,00.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denen des E fach-Chlorjods ähnlich, mit einer Ausnahme, welche zur terscheidung beider und zur Erkennung ihrer Reinheit di Wenn das Dreifach-Chlorjod mit Zinnchlorür gemischt w so schlägt sich Jod nieder, wenn aber mehr Zinnchlorür gesetzt wird, so bilden sich nicht die oben erwähnten oran rothen Krystalle, sondern das Jod löst sich auf und bildet e vollkommene farblose Auflösung. So lange also die Flüssigk welche man durch Destillation des Einfach-Chlorjods erh noch orangefarbene Krystalle mit Zinnchlorür bildet, ist noch nicht von Einfach-Chlorjod frei.

Soubeiran bezweifelt die Existenz des Terchlor Cl_5 J, weil er es nicht rein erhalten konnte. Ich bin jedo zufolge der Versuche von Davy und Gay-Lussac, gene zu glauben, dass es drei Jodchloride gebe, nämlich Cl Cl_3 J, Cl_5 J.

---

5) *Ueber Magnesiahydrat.*

Von

R e e s.

(Im Auszuge aus Phil. Magaz. and Ann. June 1837.)

Es ist zwar von mehreren Chemikern angenommen w den, dass die Magnesia sich nicht in mehreren Verhältnis mit Wasser verbinden könne, indessen ist das künstliche Hyd so viel mir bekannt, noch nicht analysirt worden. Das nat liche Magnesiahydrat aus Amerika enthält

	nach Bruce:	nach Fyfe:
Magnesia	70	69,75
Wasser	30	30,25
	100	100.

Die Resultate, welche ich selbst bei zwei Analysen des [kü]nstlichen Hydrats erhielt, stimmen nahe mit den von Fyfe er[ha]ltenen Resultaten überein. Ich erhielt:

	Versuch 1.	Versuch 2.
Magnesia	69,63	69,41
Wasser	30,37	30,59.

Dieses Hydrat war durch Digestion frischgebrannter Ma[g]nesia mit kaltem destillirtem Wasser und Trocknen im Was[se]rbade erhalten.

Die zu Versuch 1 verwendete Probe war in einem ver[sch]lossenen Gefässe 14 Tage digerirt worden, aber es hatte [si]ch keine grössere Menge Wasser mit der Erde verbunden, [al]s in der zweiten Probe, die blos 24 Stunden digerirt worden [wa]r. Ein ähnliches Resultat erhielt ich durch blosses Befeuch[ten] der Erde und sofortiges Trocknen. Die Verbindung erfolgt [un]mittelbar. Auch wenn siedendes Wasser angewandt wird, [ze]igt sich keine Verschiedenheit. Die Analyse giebt stets das [V]erhältniss von 1 At. Magnesia zu 1 At. Wasser, es scheint [si]ch also die Magnesia blos in einem Verhältnisse mit Wasser [ve]rbinden zu können.

Der Niederschlag, den man durch die Fällung von neu[tr]aler schwefelsaurer Magnesia mit Ammoniak erhält, nähert [si]ch ebenfalls der Zusammensetzung eines Monohydrats der [Er]de. 100 Th. im Wasserbade getrocknet gaben mir:

Magnesia	66,7
Wasser	33,3.

) *Notiz über einige von Cholerakranken ausgeleerte Flüssigkeiten.*

Von

A. Vogel in München.

Während der Zeit, da in München die Cholera-Epidemie [ih]re höchste Intensität erreicht hatte, erhielt ich aus dem hie[si]gen allgemeinen Krankenhause durch die Güte der Herren [O]bermedicinalräthe v. Loé und v. Ringseis verschiedene [Fl]üssigkeiten, wovon einige einer nähern Prüfung unterworfen [w]urden.

Die erste dieser Flüssigkeiten war bezeichnet: *Stuhlau*
leerung eines Cholerakranken in stadio invasionis. Diese
verhielt sich dem äussern Ansehn nach als eine fast milc
weisse flüssige Substanz, welche einer trüben Molke nicht n
ähnlich war und einen schwachen nicht unangenehmen Geru
hatte. Durch Filtriren liessen sich die feinen darin schwebe
den weissen Flocken leicht davon absondern, und die v
Filtrum klar abgelaufene Flüssigkeit war stark alkalisch, macl
das gelbe Curcume-Papier braun und brauste mit Säuren a
Als sie in einer mit Vorlage versehenen Retorte allmählig b
zum Sieden erhitzt wurde, schäumte sie sehr auf, opalisi
aber nur schwach, ohne Flocken von Eiweiss abzusetzen.

Bei fortgesetzter gelinder Wärme ging eine klare farblo
Flüssigkeit in die Vorlage über, welche einen eigenthümliche
Geruch nach Fischen hatte; diese durch Destillation erhalte
Flüssigkeit war ebenfalls alkalisch, brauste mit Säuren au
wurde von salpetersaurem Quecksilberoxydul grau niederge
schlagen und enthielt kohlensaures Ammonium aufgelöst. E
war aber in der destillirten Flüssigkeit auch noch eine orga
nische Substanz enthalten, welche sich schon durch einen ei
genthümlichen Geruch zu erkennen gab und durch Zusatz vo
Salpetersäure eine rosenrothe Farbe annahm. Beim langsame
Abdampfen dieser destillirten, durch Salpetersäure roth gewor
denen Flüssigkeit verliert dieselbe ihre Farbe nicht, sonder
wird zuletzt noch tiefer roth. Nach dem Abkühlen setzen sic
weisse prismatische Krystalle von salpetersaurem Ammoniu
daraus ab. Die rothe von den Krystallen abgegossene Flüssig
keit hatte keinen Geruch, wurde sie aber mit einigen Tropf
Ammonium versetzt, so entwickelte sich ein starker Geru
nach Fischen. Diese in der Flüssigkeit sich befindende, dur
Salpetersäure roth gewordene organische Substanz ist se
flüchtig und entweicht gänzlich unter starkem Fischgeruc
wenn sie in einer Glasröhre erhitzt wird, ohne eine Spur v
Kohle zu hinterlassen. Die in der Retorte zurückgebliebe
und zum Theil abgedampfte Flüssigkeit braust mit Säuren a
und enthält ausser Spuren von Eiweiss, Mucus, phosphorsaur
Natron, kohlensaures Natron, Chlorkalium, Chlornatrium u
schwache Spuren von schwefelsaurem Natron. Beim langsam

bdampfen der Flüssigkeit bleiben sehr deutliche Würfel von ochsalz und krystallisirtes kohlensaures Natron zurück. —

Die zweite Flüssigkeit war die aus dem Mastdarm einer holeraleiche, im letzten Stadio.

Sie zeigte sich als eine farblose, viele weisse Flocken athaltende, sehr trübe Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aus derselben war so gross, dass ein mit essigsaurem Blei benetztes Papier, womit ich ein die Flüssigkeit enthaltenes Gefäss bedeckte, n kurzer Zeit davon schwarz wurde. Die Flüssigkeit uf das Filtrum gebracht, lief zwar klar, aber sehr langsam urch. Sie war schwach alkalisch. Bis zum Kochen erhitzt ildete sich viel Schaum, und es setzte sich eine bedeutende Menge eines weissen undurchsichtigen Coagulums ab, welches ich bei näherer Prüfung ganz wie Eiweiss verhielt. Der Geruch wurde beim fortgesetzten Kochen fast unerträglich; als e aber durch ferneres Abdampfen bis zu einer dünnen Syups-Consistenz geführt wurde, war der üble Geruch gänzlich erschwunden; in dem Rückstande befanden sich die nämlichen alze, welche in der zuerst untersuchten Flüssigkeit bezeicht wurden, so wie etwas Mucus und Osmazom.

Es ergiebt sich, dass die eben genannten Materien, nämh die durch den Stuhlgang ausgeleerte, so wie die aus dem astdarm eines Cholera-Cadavers, beide alkalisch sind; dass er die aus dem Mastdarm eine grosse Menge Schwefelwasrstoff und viel mehr Eiweiss enthält, als die erstere; die rch den Stuhlgang ausgeleerte nahm auch selbst nach einin Wochen keinen unangenehmen Geruch an und war von ler Spur der kothigen Substanz, welche sich immer in den cerementen befindet, vollkommen frei.

Eine ausgebrochene Flüssigkeit der Cholerakranken hatte ı nicht zu meiner Disposition; diese ist indessen von Dulk rgfältig untersucht, und von ihm nicht nur sauer, sondern ch stets mit freier Salzsäure beladen gefunden worden.

Nachschrift. Während der Cholera untersuchte ich ch die Luft aus verschiedenen Cholera-Krankenzimmern, ohne bei in den Proportionen der Bestandtheile eine bemerkbare eränderung wahrzunehmen. Obgleich das Verhältniss des

Sauerstoffgases immer durch Verbrennen mit Wasserstoffgas Eudiometer bestimmt wurde, so wendete ich doch auch, g wissermaassen als Controlle, das langsamere Verbrennen Phosphors an. Bei einem dieser Versuche mit der Luft einem kleinen Zimmer war es mir auffallend, dass der Ph phor in derselben fast gar nicht leuchtete, und in mehre Tagen keine Verminderung des Luft-Volumens herbeigefü hatte. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass bei d Kranken dieses Zimmers innerlich und äusserlich Kampher a gewendet worden, weshalb die Luft mit Kampher-Dämpf angefüllt war, was ich auch schon am Geruche wahrgeno men hatte. Als ich nun unter einer mit feuchtem Quecksilb gesperrten Glocke neben dem Phosphor ein kleines Stück Ka pher brachte, leuchtete der Phosphor ebenfalls nicht in dies Luft, welche Erscheinung bekanntlich schon von ätherisch Oelen und einigen anderen Substanzen hervorgebracht wur

---

Literatur.

Ueber die Bereitungsart des Zuckers aus Runkelrüben, welche H Dr. Zier für seine Erfindung ausgegeben und verkauft hat. V K. Weinrich. Prag 1837, bei Haase Söhne. 8. 27 S.

Handbuch der medicinischen Chemie nach den neuesten und bes Quellen, mit Berücksichtigung ihrer technischen Anwendung, b arbeitet für Aerzte, Wundärzte und Studirende, so wie z Selbststudium und zur Vorbereitung zum Examen, von Ka Gottlieb Wilh. Reichel. Bevorwortet von Dr. Heinri Ficinus, Professor der Physik und Chemie an der chiru medicin. Akademie zu Dresden. Erste Abtheilung. Leipzig u Baltimore. 2 Bd. Verlag von Scheld und Comp. (W. Einhor 1837. 8.

Abriss einer Geschichte der neueren Fortschritte und des gegenw tigen Zustandes der Chemie. Nach dem Englischen des Jam Fr. W. Johnston; A. M. etc. im Report of the first and sec Mutings of the British Association for the Advancement of Scie London 1833; bearbeitet und ergänzt von C. Rammelsbe Berlin bei C. G. Lüderitz. 1837. 8.

Organische Chemie.

I.

Ueber die Wirkung des Jods auf die organischen salzfähigen Basen.

Von

M. Pelletier.

(Annal. d. chimie. Octbr. 1836.)

Der Aufsatz, den ich dem Urtheil der Akademie unterlege, bildet den ersten Theil einer Arbeit, die eine Lücke in der Geschichte der Wissenschaft ausfüllen soll.

Die Wirkung, welche die sogenannten Salzbilder auf die organischen Salzbasen ausüben, ist zur Zeit noch unbekannt. Man weiss bis jetzt noch nicht, ob diese Körper sich mit den Alkaloiden verbinden können, oder ob sie auf dieselben eine solche Wirkung ausüben, dass die Zusammensetzung dadurch geändert wird. Erzeugt das Jod, das Brom und das Chlor unter Mitwirkung der Salzbasen Jodate und Jodüre, Bromate und Bromüre, Chlorate und Chlorüre? Giebt es Jodide, Bromide und Chloride, wird vielleicht die organische Base zersetzt, und tritt in diesem Falle etwa das Chlor, das Brom oder das Jod an die Stelle des Wasserstoffes? Diess sind die Hauptpuncte, über welche diese Arbeit einiges Licht zu verbreiten bestimmt ist. Ich werde sie in drei Abschnitte theilen. In dem ersten, den ich in gegenwärtigem Aufsatze behandle, verbreite ich mich über die Wirkung des Jods auf die organischen Salzbasen, und verbinde hiermit zugleich einige Beobachtungen über die in ihrer Eigenthümlichkeit und

Zusammensetzung noch wenig bekannten Jodate und Hydri date. Im zweiten Aufsatze werde ich die Wirkung des Bro behandeln, und mit der verwickeltsten, welche das Chlor da bietet, gedenke ich endlich zu schliessen.

Obgleich es meine Absicht war, die Frage von einem al gemeinen Standpuncte aus zu behandeln, so gewahrte ich do bald, wie nothwendig zur Erlangung gewisser Endfolgerung es sei, einige besondere Fälle vorher genau zu prüfen; de nur durch Vergleichung einer gewissen Anzahl von Beobach tungen, nur indem man zahlreiche Thatsachen in analog e scheinende Reihen zusammenstellt, kann man mit Recht e warten, befriedigende Theorien aufzustellen.

Wirkung des Jods auf das Strychnin.

Es ist nicht Zufall, weshalb ich die Wirkung des Jo auf das Strychnin gleich zuerst vornehme; denn diese Ba kann bis jetzt als Typus der vegetabilischen Alkalien betracht werden. Als Herr Caventou und ich das Strychnin en deckten, liessen wir es uns besonders angelegen sein, sei chemischen Eigenschaften auszumitteln; seit jener Zeit hat H Liebig auch sein Atomgewicht und seine Sättigungscapaci bestimmt; seine Unauflöslichkeit und die Leichtigkeit, mit we cher es bestimmte Verbindungen und krystallisirbare Salze bi det, alles schien dasselbe zum Vorbilde zu bestimmen.

Das mit der Hälfte seines Gewichts Strychnin zusamme geriebene Jod nahm eine rothbraune Farbe an; unter Zus von destillirtem Wasser fuhr man fort, die Masse zu zerreib die filtrirte Flüssigkeit war ungefärbt, weder sauer noch alk lisch, und enthielt nichts als Spuren von Jod und Strych Die im Filter gebliebene Masse ward mit kochendem Was behandelt, welches sich dabei schwach roth färbte; filtrirt u abgedampft liess es einen sehr leichten Rückstand, auf welch ich bald zurückkommen werde.

Die im Wasser unauflösliche braune Masse wurde d Wirkung des kochenden Weingeistes ausgesetzt, wobei sie s vollkommen löste. Diese Flüssigkeit hatte eine orangege Farbe und setzte durch's Erkalten eine Menge kleiner, blät ger, orangegelber Krystalle ab, die das Ansehn von Mus gold hatten.

Die bis zu zwei Drittheilen abgedampfte Flüssigkeit setzte ochmals ähnliche Krystalle ab, und dieselben Krystalle zeigten ch wieder, zu Ende der Operation aber erhielt man weisse delförmige Krystalle, welches man für hydriodsaures Strichn erkannte.

Um wieder darauf zurückzukommen, wollen wir hier beerken, dass der krystallinische Rückstand, der von der Wirng des kochenden Wassers auf das mit Jod zerriebene rychnin herrührte, von derselben Natur war, als der, womit ir uns beschäftigen, nur war das hydriodsaure Strychnin darin weit geringerer Menge vorhanden. Auch kann man direct ide Arten von Krystallen erhalten, wenn man eine Mischung on Jod und Strychnin mit Weingeist behandelt.

Die durch die Wirkung des Jods auf das Strychnin erltene glimmerartige und gefärbte Masse hat folgende Eigenhaften:

Sie ist in kaltem Wasser unauflöslich, in kochendem sehr enig löslich, im Weingeist von 40° Cartier löst sie sich weg, ihr bestes Lösungsmittel ist siedender Weingeist von 36°. urch's Abkühlen scheiden sich sehr viel glimmerartige Schupen aus; der Schwefeläther löst sie nicht. Ihr Geschmack ist fangs wenig bemerkbar, nur nach Verlauf einiger Zeit beerkt man eine zusammenziehende Bitterkeit. Bei der Tempetur des kochenden Wassers, so wie bei jeder andern, welche eringer ist als die, bei welcher sie sich zersetzt, ist sie unhmelzbar; auf einer Platinplatte erwärmt, erweicht sie, bläht ch auf, lässt Jod entweichen und verkohlt fast zur selben eit unter Verbreitung eines Geruchs, der allen durch's Feuer ersetzten organischen Salzbasen eigen ist. Die Säuren haben nach ihrer Natur und dem Grade ihrer Concentration auch ine verschiedene Wirkung auf diesen Stoff. Im Allgemeinen aben sie, kalt und sehr verdünnt angewandt, keine merkliche Virkung; durch lange fortgesetztes Sieden wird Jod frei und ie nehmen Strychnin dabei auf, das man durch Ammoniak nieerschlagen kann.

Die concentrirte Salpetersäure scheidet selbst in der Kälte as Jod aus und zerstört oder verändert die organische Mateie; die concentrirte Schwefelsäure hat dieselbe Wirkung, edoch in schwächerem Grade. Die concentrirte Chlorwasser-

stoffsäure äussert in der Kälte auf die glimmerartige Masse durchaus keine Wirkung, erwärmt scheidet sie Jod aus und nimmt Strychnin auf. Das Ammoniak äussert weder kalt noch warm irgend eine Wirkung auf die glimmerartige Masse; das Kali und das Natron greifen sie nur mit Hülfe der Wärme an; ein wenig Strychnin wird dabei frei, und in der Flüssigkeit findet man Kaliumjodür und Natriumjodür wieder.

Wenn man abwechselnd alkalische und saure Auflösungen auf die glimmerartige Masse wirken lässt, so zersetzt man sie zuletzt ganz; diess giebt ein Mittel ab, wenn auch nicht zur quantitativen, so doch zur qualitativen Analyse seiner Elemente. Dem Vorstehenden zufolge können wir daher die glimmerartige Masse als Strychninjodür betrachten. Es bliebe nur noch zu bestimmen übrig, in welchen Verhältnissen sich das Jod und das Strychnin in demselben vereinigt finden.

Zu diesem Zwecke benutzte ich die Wirkung, die das salpetersaure Silber auf das Strychninjodür ausübt. Diese Wirkung geht selbst in der Kälte schnell vor sich und veranlasst die Bildung von Silberjodür, welches sich absetzt, während das veränderte Strychnin (wie wir es später zeigen werden) an Salpetersäure gebunden in der Flüssigkeit zurückbleibt.

0,74 Gr. Strychninjodür im luftleeren Raume getrocknet, auf diese Weise mit salpetersaurem Silber behandelt, gaben 0,497 Jodsilber, die 0,262 Jod entsprechen, woraus folgt, dass 100 Strychninjodür 35,50 Jod enthalten.

In einer zweiten Analyse gaben 1,440 Strychninjodür, die von einer andern Operation herrührten, 0,920 Jodsilber, was 0,495 Jod oder 34,30 Jod auf 100 Strychninjodür entspricht.

Nachdem ich das Jod in dem Strychninjodür bestimmt hatte, konnte ich die Quantität des Strychnins durch Subtraction erlangen, allein ich hielt es für sicherer, die Quantität des Strychnins a priori zu bestimmen. Da es aber unmöglich ist, wenn man das Jodür bald mit Säuren bald mit Alkalien behandelt, alles Strychnin ohne Verlust noch sonstige Veränderung wieder zu gewinnen, so bediente ich mich zur Ausmittelung desselben der Verbrennung mittelst des Kupferoxydes. 0,512 Strychninjodür gaben Kohlensäure 0,930; diese Quantität Kohlensäure entspricht 0,257 Kohlenstoff; 100 Theile Strychninjodür würden also 54,101 Kohlenstoff gegeben haben. Wenn

ber das Strychnin 77,20 p. C. Kohlenstoff enthält, so entsprechen die 54,101 Kohlenstoff 67,48 Strychnin. Da dieser genge Ueberschuss an Kohlenstoff von ein wenig freiem Strychin herrühren konnte, das in dem Jodür enthalten war, so onnte man das Strychninjodür zusammengesetzt betrachten aus:

2 At. Jod	1579,50	34,70
1 At. Strychnin	2969,80	65,30
	4549,30	100,00.

Wenn wir berücksichtigen, dass das Jod sich am häufigten mit Metallen in dem Verhältniss von 2 At. gegen eins letall vereinigt, so werden wir veranlasst, das Strychninjodür ls ein Protojodür, welches durch die Formel St I^2 repräsenirt wird, zu betrachten. In diesem Falle würde man aber rielleicht dahin kommen, das Strychnin so zu betrachten, als piele es die Rolle eines metallischen Radicals. Das Strychinjodür, das aus 2 Atomen Jod und aus einem Atom Strychnin esteht, müsste nun, wenn das Jod in demselben durch hinnglichen Sauerstoff in Jodsäure umgewandelt worden wäre, ls Jodat folgende Formel haben:

$$J^2 O^5 + St$$

1 At. Jodsäure	2079,50	41,18
1 At. Strychnin	2969,50	58,82.

Es schien uns von Interesse, dieses Jodat darzustellen und ne Analyse davon zu machen, um es mit der Formel, welche e Theorie gab, zu vergleichen. Dem zufolge goss ich auf hr fein gepulvertes, in lauem Wasser vertheiltes Strychnin ne hinreichende Menge ziemlich verdünnter Jodsäurelösung, dem ich einen Ueberschuss dabei sorgfältig vermied, um in saures Jodat zu bilden. Die kochend filtrirte und zum erdampfen hingestellte Flüssigkeit gab perlmutterglänzende rystalle in Form plattgedrückter Nadeln.

Man muss sich bei der Darstellung dieses Salzes vor einm Säureüberschuss hüten, weil man ohne diese Vorsicht ein ures erhalten würde, welches in Folge einer Reaction, die e Jodsäure auf das Strychnin ausübt, fast immer roth gefärbt scheint, worauf schon Sérullas aufmerksam macht. Man nn das jodsaure Strychnin gleichfalls durch Zersetzung von lsaurem Baryt mittelst neutralem schwefelsaurem Strychnin

darstellen; auf diesem Wege habe ich Krystalle in langen N lich erhalten, die das Ansehn von Cyanquecksilber hatten.

Die Analyse des jodsauren Strychnins und im Allgemein die der organischen Jodate hat viel Schwieriges, ich will d nur die Methode, die ich befolgte, etwas weitläuftiger beschreib

Das jodsaure Strychnin ward in hinreichender Menge Wa ser aufgelöst und durch einen Ueberschuss von Kali gefä Die Flüssigkeit ward unfiltrirt in derselben Schale verdamp es verblieb darin jodsaures Kali, ein Ueberschuss von Kali u das ausgeschiedene Strychnin; das Strychnin ward durch Calcination, welche in derselben Schale mit etwas salpetersa von Kali vorgenommen wurde, zerstört; das Jodkalium wa mit Wasser aufgelöst und durch salpetersaures Silber gefä der Niederschlag ward in derselben Schale mit verdünnter S petersäure ausgewaschen, um das Silberoxyd zu entfernen u das metallische Jodür allein zurückzulassen. Ich muss hier bemerken, dass man sich wohl in Acht nehmen muss, Ueberschuss von Kali vor dem Zusatze des salpetersauren S bers mit Salpetersäure zu sättigen, weil man etwas Jod f machen würde und einen Verlust in der Analyse herbeifüh könnte. Die Wirkung der Salpetersäure auf das Kaliumjo ist von der Art, dass selbst ehe der Ueberschuss von Kali v lig gesättigt ist, das Jod sich schon entwickelt.

0,176 jodsaures Strychnin gaben 0,106 Jodsilber. B rechnet man hiernach die in 100 Theilen jodsaurem Strych enthaltene Jodsäure, so findet man 42,72, also ein wenig me als die Berechnung angedeutet hatte. Dieser geringe Unte schied, der von einer Spur im Salpeter enthaltenen Kochsalz herrührt, ändert durchaus nichts hinsichtlich der Uebereinsti mung zwischen der directen und berechneten Analyse. D grösseren Genauigkeit halber haben wir auch hier noch d Verhältniss der Basis durch's Experiment auszumitteln gesuc Hierzu verbrannte ich 0,33 jodsaures Strychnin mit Kupferox wodurch ich 0,552 Kohlensäure = 0,1526 Kohlenstoff erhie 100 Theile des Jodats hätten also 46,24 Kohlenstoff = 59, Strychnin entsprechend (wenn diese Basis nach Liebig 77, Kohlenstoff enthält) gegeben.

Zufolge obiger Erfahrungen hat man für die Zusamm setzung des jodsauren Strychnins im Hundert:

Jodsäure	42,72	41,64
Strychnin	59,89	58,36
	102,61	100,00.

Diess stimmt ganz und gar mit der Zusammensetzung, die orher durch Berechnung dafür aufgefunden wurde, und beeiset, dass das jodsaure Strychnin ein neutrales Salz ist, weles aus einem Atom Jodsäure und einem Atom Strychnin ebildet ist.

Hydriodsaures Strychnin.

Das hydriodsaure Strychnin, so wie die anderen Salze, e man durch Vereinigung der Hydriodsäure mit den Alkaiden erhält, sind meines Wissens weder beschrieben, noch ist re Zusammensetzung näher bestimmt worden. Die Hydriodiure bildet mit dem Strychnin ein wenig lösliches Salz, das an auf directem Wege, so wie durch Zersetzung eines löschen Strychninsalzes mittelst eines alkalischen jodwasserstoffuren Salzes, darstellen kann. Dieses Salz ist weiss und beeht aus kleinen Blättchen oder plattgedrückten an einander efügten Nadeln; obgleich wenig im kalten Wasser löslich, ist ein Geschmack doch sehr bitter; es ist löslicher in Alkohol s im Wasser. Reagirt nicht auf Lackmuspapier.

Ich gehe jetzt zu den Untersuchungen über, die ich in er Absicht anstellte, das Verhältniss zwischen der Säure und er Basis auszumitteln.

1,139 hydriodsaures Strychnin im luftleeren Raume von lem seinen hygrometrischen Wasser befreit und mit salpeterurem Silber behandelt, gaben 0,552 Jodsilber.

Berechnet man hiernach die Menge der Jodsäure, die in 00 Theilen jodsauren Strychnins enthalten sind, so findet man 6,31.

Wenn man berücksichtigt, dass das hydriodsaure Strychnin icht verwittert, im luftleeren Raume kaum etwas von seinem Gewicht verliert, noch auf irgend eine andere Weise sich verndert, dass man es daher als frei von Krystallwasser berachten kann; so erscheint jenes Experiment zur Bestimmung es Verhältnisses der Elemente hinreichend.

Ich habe mich jedoch bemüht, die Quantität des Strychins auch auf directem Wege darzuthun. Bei Behandlung von

100 Theilen hydriodsauren Strychnins mit einem Alkali erhielt ich 67 Theile Strychnin als Mittelzahl mehrerer Versuche. Hier findet jedoch ein ziemlich starker Verlust an Strychnin Statt, der von irgend einer Menge vielleicht im Ueberschuss zugesetzten Alkali's herrühren dürfte.

Um jedoch sicher zu sein, dass nur hierin die Ursache des Deficits liege, und nicht vielleicht im Krystallwasser, welches man beim Austrocknen nicht ganz weggeschafft und welches daher als im Salze noch vorhanden angenommen werden konnte, so nahm ich mit dem Strychnin die Elementaranalyse vor.

0,51 hydriodsaures Strychnin, die im luftleeren Raume getrocknet worden waren, gaben 1,03 Kohlensäure, die 0,2847 Kohlenstoff entsprechen; 100 hydriodsaures Strychnin enthielten also 55,825 Kohlenstoff, 72,30 Strychnin entsprechend.

Die Zusammensetzung des hydriodsauren Strychnins wäre also:

	Hydriodsäure	26,31
	Strychnin	72,30
		98,61.

Diese Analyse gestattet, ungeachtet des Verlustes von 1,39, der von ein wenig verflüchtigtem Jod und Kohlensäure herrührt, dieses Salz als ein anderthalb basisches zu betrachten.

Hydriodsäure	1 Atom	=	1591,98	26,33
Strychnin	1 ½ Atom	=	4454,70	73,67
			6046,68	100,00.

Das neutrale hydriodsaure Salz konnte ich nicht erhalten. Alles scheint darauf hinzudeuten, dass es, wenn es in der Lösung existirt, im Augenblicke des Krystallisirens eine gewisse Quantität Säure abgiebt, um sich in einen für die Krystallisation günstigern Zustand umzugestalten. Das neutrale hydriodsaure Salz würde also gebildet sein aus:

Hydriodsäure	1 Atom	=	1591,98	34,85
Strychnin	1 Atom	=	2969,80	65,15
			4561,78	100,00.

Diese Hypothese führt uns auf eine eigenthümliche Reaction, welche grosses Licht über die Theorie der organischen Jodverbindungen verbreitet.

Giesst man eine neutrale Lösung von jodsaurem Strychnin in eine Lösung des hydriodsauren Salzes derselben Base, so erfolgt anscheinend keine Zersetzung; substituirt man aber der

neutralen jodsauren Verbindung eine saure jodsaure, oder Jodsäure selbst, so erfolgt augenblicklich ein brauner Niederschlag, der aus Strychninjodür und freiem Jod besteht. Lässt man diesen Niederschlag in einer Auflösung von doppeltkohlensaurem Kali maceriren, so löst sich der Ueberschuss von Jod und das Jodür erhält alsdann seine ihm eigenthümliche Orangefarbe und widersteht von jetzt an der Einwirkung des doppeltkohlensauren Kalis. Man kann sich über diese Reaction leicht Rechenschaft geben, wenn man das neutrale hydriodsaure Strychnin so betrachtet, als sei es aus 1 Atom Strychnin und 1 Atom Hydriodsäure gebildet, die ihrerseits 2 Atome Jod und 2 Atome Wasserstoff einschliesse. Um 1 Atom Jodsäure zu zersetzen, müssen 5 Atome jodwasserstoffsaures Strychnin vorhanden sein.

$$J^2 + O^5 + H^{10} + J^{10} + St^5.$$

Wenn man $O^5 + H^{10}$, die das Wasser bilden, abzieht, so bleibt $J^2 + (J^{10} + St^5)$, d. h. es bleibt ein Strychninjodür und 2 Atome, die von der Jodsäure herrühren.

Wenn man einer Mischung von neutralem jodsaurem Strychnin und neutralem hydriodsaurem oder anderthalbbasischem jodsaurem Salze eine freie Säure hinzufügt, so entsteht augenblicklich ein brauner Niederschlag, der aus Strychninjodür und freiem Jod besteht. Das Vorhergehende erklärt diese Reaction.

Von der Wirkung des Jods auf das Brucin.

Das Brucin erlangt durch die Berührung mit Jod fast durchgängig eine bräunlichgelbe Farbe; wird das Gemisch mit Wasser erwärmt, so entwickelt sich alsbald das Jod, die Masse erweicht sich wie ein Harz, ohne jedoch in Fluss zu gerathen, nach dem Erkalten wird sie spröde. Das davon abfiltrirte und verdampfte Wasser hinterlässt eine ähnliche braune Masse mit einigen Spuren brauner Krystalle. Wenn man statt des Wassers Alkohol von 36° nimmt, so löst sich die ganze Masse in der Wärme auf; nach dem Erkalten trennt sich eine Substanz, die sich auf dem Filter als ein leichtes braunes Pulver zeigt. Wenn die alkoholische Mutterlauge langsam verdampft wurde, so gab sie noch mehr von dieser braunen Substanz her, gegen das Ende der Verdampfung erhält man aber durchsichtige Krystalle in Form vierseitiger Prismen. Diese Krystalle sind hydriodsaures Brucin. Die Bildung des hydriodsauren Brucins

scheint auf der Reaction des Jods auf den Alkohol zu beruhen, wodurch, wie man weiss, immer Hydriodsäure entsteht. In der That, wenn man mit Wasser operirt, so entsteht gleichfalls eine braune Masse; hier hat man aber nur Spuren des hydriodsauren Salzes. Die braune Masse zeigte sich bei der Untersuchung als ein Brucinjodür. Es verhält sich mit den chemischen Reagentien, wie Strychninjodür, wenn man den Unterschied, der durch die Aenderung der Basis herbeigeführt wird, dabei berücksichtigt; wenn man es daher mit verdünnten Mineralsäuren in der Wärme behandelt, so giebt es Brucinsalze. Mit concentrirter Salpetersäure erhält man die schöne rothe Farbe, die dem Brucin eigen ist. Merkwürdig ist es jedoch, dass dieses Jodür kein Protojodür ist, wie das mit Strychnin aus 2 Atomen Jod und einem Atom Brucin erzeugte, sondern ein doppeltes Jodür, welches dem sauren jodsauren Salze entspricht und aus 4 Atomen Jod und 1 Atom Brucin gebildet ist. Auch gaben 1,635 Gr. dieses Jodürs mit salpetersaurem Silber behandelt 1,385 Jodsilber, welche 0,745 Jod entsprechen, woraus hervorgeht, dass das Jodür gebildet ist aus:

Jod	45,717
Brucin	54,285.

Wenn aber das Atomgewicht des Brucins 3447,66 ist, so hat man:

4 At. Jod	= 3159,00	47,51
1 At. Brucin	= 3447,66	52,19
	6606,66	99,70.

Die directe Analyse gab uns etwas weniger Jod, jedoch verflüchtigt sich bei der Analyse des Jodürs durch salpetersaures Silber immer etwas Jod. Im Verlaufe dieser Analyse habe ich eine beachtungswerthe Bemerkung gemacht; es ist bekannt, dass das Brucin durch Salpetersäure nur dann roth gefärbt wird, wenn diese concentrirt ist. Im entgegengesetzten Falle bildet sich ein neutrales oder ein saures salpetersaures ungefärbtes Brucinsalz. Hier erscheint die rothe Farbe im Augenblicke, wo die neutrale und mit Wasser verdünnte Lösung des salpetersauren Silbers das Brucinjodür berührt. Diese Erscheinung glaube ich dem Sauerstoff des Silberoxyds zuschreiben zu müssen, der, weil er nicht entweicht, auf das Brucin übergehen muss, und zwar in demselben Augenblicke, wo sich

as Silber reducirt, um sich mit dem Jod zu vereinigen. Da as Brucinjodür, was man durch die verschiedene Einwirkung es überschüssigen Jods auf das Brucin erhielt, ein zweifaches rucinjodür war, so musste es interessant sein, das einfache odür kennen zu lernen; ich erhielt dasselbe, indem ich in eine koholische Brucinlösung Jodtinctur goss, jedoch nicht so viel, ı das Doppeljodür dadurch darzustellen. Hierbei fällt sich ı orangegelbes Pulver, welches Brucinjodür ist; das Jodür thält 2 Atome Jod.

1,035 Gr. von diesem Jodür gaben 0,64 Jodsilber; das ch dieser Angabe berechnete Jodür ist zusammengesetzt aus:

Jod	33,32
Brucin	66,68.

Der Theorie nach würde man haben:

Jod	2 At.	= 1579,50	31,39
Brucin	1 At.	= 3447,66	68,61
		5027,16	100,00.

Jodsaures Brucin.

Die Jodsäure kann sich direct mit dem Brucin vereinigen érullas hat diese Verbindung schon erwähnt, doch sagt er ır diese wenigen Worte davon: „Das Brucin vereinigt sich it der Jodsäure, aber man erhält keine deutlichen Krystalle. ie Flüssigkeit färbt sich roth. Wenn man kleine nadelförmige rystalle zu Anfange entdeckt, so rühren sie von der Magnesia er, welche ein nur wenig lösliches jodsaures Salz bildet. Die alpetersäure färbt das jodsaure Brucin roth“.

Da meine Beobachtungen nicht gänzlich mit denen von érullas übereinstimmen, so muss ich sie hier anführen. as Brucin kann sich mit der Jodsäure auch ohne besondere egenwirkung vereinigen. Wenn die Lösung der Jodsäure im eberschuss vorhanden ist, so erscheint allerdings die rothe arbe, ausserdem aber gar keine.

Die neutrale jodsaure Verbindung existirt nur in der Lö- ıng; durch Abdampfung und ruhiges Hinstellen des gelösten eutralen jodsauren Salzes erhält man zwei Salze, wovon das ne undurchsichtig und seidenartig glänzend, das andere durch- chtig, hart und in vierseitigen Prismen erscheint. Das erste at einen Ueberschuss von Basis und bläuet das geröthete Lack-

muspapier sehr stark; das zweite ist sauer und röthet das blaue Lackmuspapier. Das basische Salz bildet sich so leicht, dass man es oft erhält, wenn man eine etwas saure Lösung zum Krystallisiren hinstellt.

Hydriodsaures Brucin.

Dieses Salz, welches man bei directer Behandlung des Brucins mit Hydriodsäure erhält, unterscheidet sich äusserlich von dem hydriodsauren Strychnin; es erscheint in durchsichtigen Krystallen, welche vierseitige Tafeln oder kurze vierseitige Prismen darstellen. Es ist leichter löslich in kaltem Wasser, als das hydriodsaure Strychnin. In warmem Wasser löst es sich besser als in kaltem, und ist löslicher im Alkohol als im Wasser. Man kann das hydriodsaure Brucin durch doppelte Wahlverwandtschaft erzeugen, wenn man z. B. hydriodsaures Kali in schwefelsaures Brucin bringt. Um zu erfahren, ob das hydriodsaure krystallisirte Brucin ein basisches oder anderthalbbasisches Salz sei, schritt ich zur Analyse desselben und befolgte hierbei dieselbe Methode, deren ich mich beim hydriodsauren Strychnin bedient hatte.

1,027 Gr. getrocknetes hydriodsaures Brucin gaben 0,448 Jodsilber; 0,5 hydriodsaures Salz gaben beim Verbrennen 0,983 Kohlensäure.

Wenn man hiernach eines Theils die in 100 Theilen hydriodsauren Salzes enthaltene Hydriodsäure, andern Theils die Quantität der Basis berechnet, so findet man:

Hydriodsäure	23,69
Brucin	76,59
	100,28.

Man kann also dieses Salz ansehen, als bestände es aus:

Brucin	$1\frac{1}{2}$ At.	= 5171,49	76,47
Hydriodsäure	1 At.	= 1591,98	23,53
		6763,47	100,00.

Die Erscheinungen, die wir bei Behandlung des hydriodsauren Strychnins mit Jodsäure, oder beim Zusatz einer Säure zu einem Gemisch eines jodsauren und hydriodsauren Salzes beobachten, sind bei dem hydriodsauren und jodsauren Brucin dieselben. Es bildet sich alsbald ein brauner Niederschlag. Dieser Niederschlag ist ein zweifaches Brucinjodür mit Ueber-

chuss von Jod, welches man durch doppeltkohlensaures Kali
ntfernen kann. Seine Zusammensetzung wird durch folgende
ormel ausgedrückt:

$$(Jo^4 + O^{10}) + (H^{20} + Jo^{20}) + B^5 = Jo^4 + (O^{10}H^{20}) + (Jo^{20} + B^5)$$

Jeber die Wirkung des Jods auf das Cinchonin.

Mit Jod vereinigt sich das Cinchonin und bildet ein Jodür. n es darzustellen, muss man das Cinchonin mit der Hälfte ines Gewichts Jod zusammenreiben und das Product mit Alhol von 36° behandeln; alles löst sich durch freiwillige Vermpfung auf. Das Cinchoninjodür erhält man sodann in safngelben Platten. Es trennt sich das Jodür, ehe noch die nze Flüssigkeit verdampft ist. Gegen Ende der Verdampfung tzten sich Krystalle in der Gestalt von Champignons ab. iese Krystalle sind hydriodsaures Cinchonin. Behandelt man as Ganze mit kochendem Wasser, so löst sich das Hydriodat uf und das Jodür trennt sich und bleibt im geflossenen Zuande. Das Cinchoninjodür in Stücken ist dunkelsaffrangelb; s Pulver ist seine Farbe heller, sein Geschmack ist bitterlich. ei 25° Wärme erweicht es sich, aber nur bei 80° fliesst es ollkommen. In kaltem Wasser ist es unlöslich, wenig löslich kochendem. In Alkohol und Aether löst es sich auf. Man ann es zersetzen, wenn man nach und nach saure und alkasche Lösungen darauf wirken lässt. Die Analyse ward mit alpetersaurem Silber, aber nicht ohne Schwierigkeit, gemacht. u Anfange der Verdampfung muss man nicht warm operiren, veil das Jodür schmilzt und widersteht. Wenn man jedoch nfänglich kalt operirt und wenig Salpetersäure hinzufügt, so ührt man eine vollkommene Zersetzung herbei, das Cinchonin wird aber wie im vorhergehenden Falle umgeändert. Die Farbe wird hierbei gelb. 1,36 Gr. gaben 0,729 Jodsilber. Daraus folgt, dass das Cinchoninjodür zusammengesetzt sei aus:

Jod	28,87
Cinchonin	71,13
	100,00.

Dieses Jodür entspricht demjenigen, welches aus der Verbindung eines Atoms Jod und eines Atoms Cinchonin hervorgehen würde.

Jod	1 At. =	789,75	28,90
Cinchonin	1 At. =	1942,05	71,10
		2731,80	100,00.

Das neutrale jodsaure Cinchonin wäre der Analyse des Jodürs zufolge aus 1 Atom Cinchonin und ½ Atom Jodsäure gebildet.

½	At. Jodsäure =	1039,75	34,86
1	At. Cinchonin =	1942,05	65,14
		2981,80	100,00.

Wir besitzen eine Analyse des jodsauren Cinchonins von Sérullas, die einzige, die er auf directe Weise vorgenommen hat. Die hiervon mitgetheilten Resultate stimmen ganz mit den unsrigen.

Jodsäure	33,85
Cinchonin	65,15
	99,00.

Zur Beschreibung, die Sérullas von dem jodsauren Cinchonin gab, haben wir nichts hinzuzufügen, als dass es sich im Wasser sehr leicht löst. Diese grosse Löslichkeit eines in Alkohol unlöslichen Salzes ist merkwürdig. Die Hydriodsäure verbindet sich sehr gut mit dem Cinchonin. Das hydriodsaure Cinchonin ist ein Salz, welches in durchsichtigen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist wenig löslich in der Kälte, löslicher in der Wärme, und krystallisirt beim Erkalten. Sein Geschmack ist anfänglich unbedeutend, hinterher entwickelt er sich aber und erscheint bitter metallisch. Das neutrale hydriodsaure und jodsaure Cinchonin können einige Zeit beisammen bleiben, ohne sich zu zersetzen. Mit der Zeit, vorzüglich bei concentrirten Flüssigkeiten, scheidet sich aber Jodür aus; die Zersetzung aber erfolgt sehr schnell unter dem Einfluss einer Säure; das Jodür enthält sodann, wie in allen schon erwähnten Fällen, einen Ueberschuss von freiem Jod.

Ueber die Wirkung des Jods auf das Chinin.

Das Jod verhält sich zum Chinin wie zum Cinchonin. Es ist selbst schwer, das Chininjodür von dem Cinchoninjodür zu unterscheiden, hier findet man dasselbe Aeussere, dieselbe Farbe, Geschmack und Schmelzbarkeit. Die Unterschiede beider sind

so gering, dass, um beide Jodüre von einander zu unterscheiden, man die Basis extrahiren müsste. Das Chininjodür ward der Analyse unterworfen, wobei ich fand:

Jod	30,31
Chinin	69,69
	100,00.

Doch glaube ich, dass das analysirte Jodür etwas Jod im Ueberschuss enthielt: mit den Jodüren, die eine harzähnliche Beschaffenheit haben, ist diess nicht so der Fall, wie mit dem Strychninjodür, welches krystallisirt; es ist schwer, sie von einem Gemisch von überschüssigem Jod oder Basis frei zu erhalten. Ich glaube also, indem ich mich auf die Analogie berufe, die es mit dem Cinchonin zeigt, so wie auf die Analyse, die ich so eben angeführt habe, dass es zusammengesetzt ist aus:

Jod	1 At.	= 789,75	27,75
Chinin	1 At.	= 2055,53	72,25
		2845,28	100,00.

Die Jodsäure vereinigt sich mit dem Chinin nach Sérullas. Ich bemerkte, dass das jodsaure Chinin im neutralen Zustande weniger als das jodsaure Cinchonin löslich war. Die Analyse desselben, von der des Jodürs abgeleitet, dürfte sein:

Jodsäure	½ At.	= 1039,75	33,59
Chinin	1 At.	= 2055,53	66,41
		3095,28	100,00.

Das hydriodsaure Chinin, das man entweder durch directe Vereinigung oder durch doppelte Zersetzung erhalten kann, ist noch weniger löslich, als das hydriodsaure Cinchonin. Seine Krystalle sind weniger durchsichtig und krystallisiren gern in warzenförmigen Gruppen.

Ueber die Wirkung des Jods auf das Morphin.

Die Wirkung des Jods auf das Morphin ist viel complicirter als auf die anderen Alkaloide. Wenn man Morphin mit dem vierten Theil seines Gewichts Jod zerreibt, so wird die Masse rothbraun und der Geruch des Jods verschwindet, wenn man aber die Masse einige Stunden stehen lässt, so verändert sich die Farbe und geht zur violetten, ja selbst zur schwarzen über, und der Geruch des Jods erscheint wieder. Wenn man

das Morphin mit der Hälfte seines Gewichts Jod reibt, so erfolgt dasselbe, nur zeigt sich die Wirkung schneller als im ersten Falle. Das Product löste sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in kochendem, wenn grosse Quantitäten dazu verwendet wurden. Die Flüssigkeit war sauer, wenn man die Hälfte Jod angewendet hatte, bei geringeren Quantitäten Jod war sie neutral, beide Flüssigkeiten enthielten aber viel hydriodsaures Morphin aufgelöst. Dieses Auftreten von Säure und diese Bildung von Hydriodsäure ist hier merkwürdig, weil die saure Reaction bei den anderen organischen Alkaloiden sich nicht zeigt.

Ein Gemisch von gleichen Theilen Jod und Morphin mit Alkohol behandelt, löste sich beim Kochen vollkommen auf. Die Flüssigkeit war sauer und gab beim freiwilligen Verdampfen eine rothbraune Masse, die sich zu Boden setzte, je mehr der Alkohol verdampfte. Endlich blieb eine wässrige, wenig gefärbte Flüssigkeit zurück, welche klar abgegossen und in ein anderes Gefäss zum Verdampfen gestellt ward, wobei sie Krystalle von hydriodsaurem Morphin gab, welche durch dieselbe Substanz stark gefärbt erschienen. Um zu wissen, was die rothbraune Substanz eigentlich sei, behandelte ich diesen Stoff mit schwachen sauren und alkalischen Lösungen. Obgleich unlöslich in der Kälte, löste sich diese Substanz doch in der Wärme auf und schied sich durch das Erkalten wiederum aus. Die filtrirten Flüssigkeiten enthielten nur Spuren von Morphin. Jetzt musste ich auf complicirtere Weise operiren. Ich wendete nach und nach Metalle, Metalloxyde und metallische Salze an. Aber niemals erhielt ich Morphin, wenn das Jod in hinreichender Menge angewandt worden war.

In einem andern Falle behandelte ich die braune Masse, die ich vorher zum feinen Pulver gerieben und im Wasser vertheilt hatte, mit einem starken Strom von Schwefelwasserstoffgas. Hierdurch wollte ich das Jod in Hydriodsäure verwandeln und ein hydriodsaures Salz erhalten, von welchem man das Morphin oder die Substanz, die dieses ersetzte, bequem trennen könnte. Die Masse löste sich wirklich in grosser Menge auf. Nach dem Filtriren war die Flüssigkeit klar und ungefärbt; es ward sodann Ammoniak zugesetzt, um die Hydriodsäure zu entfernen, und hierbei färbte sie sich sogleich schmuz-

ig roth. Der gebildete Niederschlag war sehr locker, entprach durchaus nicht der Menge des angewandten Morphins nd zeigte nur Spuren davon; in der Flüssigkeit war jedoch ine organische Substanz enthalten.

Wenn man die Flüssigkeit, anstatt sie sogleich mit einem lkali zu behandeln, mit Hülfe der Wärme concentrirt, und as Schwefelwasserstoffgas verjagt, so erzeugt sich eine braune ubstanz, die der ähnlich ist, welche man der Wirkung des chwefelwasserstoffgases aussetzte. Es scheint demnach, dass ie Hydriodsäure unter dem dreifachen Einflusse der Luft, der Värme und der organischen Substanz in den Zustand des Jods urückkehrt, um sich von Neuem mit dieser Substanz (einem eränderten Morphin) zu verbinden und von Neuem sich mit r zu fällen.

Wenn man in eine Lösung von hydriodsaurem Morphin uf directem Wege dargestellt) Chlor, jedoch ohne Ueberhuss, streichen lässt, so erzeugt sich sogleich ein rothgelber, hr lockerer, voluminöser Niederschlag. Dieser wird nach nigen Augenblicken schwarz, vermindert sich beträchtlich im mfange, und es scheidet sich viel Jod aus. Letzteres giebt ch durch seine Farbe und Geruch zu erkennen. Die filtrirten lüssigkeiten sind ungefärbt, beim Verdampfen färben sie sich ier gelb, wobei sich Hydrochlorsäure entwickelt. Durch Amoniak bildet sich ein sehr leichter Niederschlag, der nur Spun von Morphin enthält; die organische Substanz bleibt in der lüssigkeit, welche an der Luft rothbraun wird.

Die Wirkung des Jods auf das Morphin wird durch die egenwart einer Säure nicht geschwächt. Wenn man in eine ösung von schwefelsaurem Morphin Jod bringt und sie erärmt, so wird sie röthlichgelb, und wenn die Flüssigkeit cht zu stark ist, scheidet sich eine röthlichbraune Materie eim Erkalten davon ab. Letztere hat alle Kennzeichen von r, welche durch directe Einwirkung des Jods auf das Morhin erhalten ward. Hierbei wird Schwefelsäure frei. Beicksichtigt und vergleicht man alles Gesagte, so kann man s orangegelbe Pulver, welches sich anfänglich beim Reiben es Jods mit Morphin vor der Reaction bildet, so wie das, elches man durch Zusatz von Chlor zum hydriodsauren Morhin erhält, als ein Morphinjodür ansehen. Dieses Jodür er-

hält sich jedoch nur einige Augenblicke. Die bräunlichr Materie, die auf sie folgt, ist eine Verbindung des Jods einer organischen, vom Morphin verschiedenen Substanz. V man diese Verbindung aber noch als ein Morphinjodür ansel in welchem das Morphin seiner Natur nach (obgleich o Veränderung nicht abzuscheiden) enthalten sei, so wird auf Rationalzahlen stossen, sobald man das Jod auf bekar Weise bestimmt und das Morphin durch die Kohlensäure, Hülfe der Verbrennung, ausfindig macht. Es folgen hier d Analysen, die mit derselben Sorgfalt, als die vorherigen, macht worden sind:

Jod (durch salpetersaures Silber bestimmt)	35,34
Morphin (durch Verbrennung bestimmt)	58,21
	93,55.

Man sieht, dass hier ein Deficit von 6,45 Statt find welches jedoch ausser den Grenzen der gewöhnlichen Feh ist. Andererseits gelangen wir, wenn wir die theoretisc Zusammensetzung eines Morphinjodürs berechnen, auf eine d folgenden Formeln:

1 Atom Morphin	= 3600,32	82,02
1 Atom Jod	= 789,75	17,98
	4390,07	100,00.
1 Atom Morphin	= 3600,32	69,50
2 Atom Jod	= 1579,50	30,50
	5179,82	100,00.
1 Atom Morphin	= 3600,32	53,26
4 Atom Jod	= 3159,00	46,74
	6759,32	100,00.

Man sieht daraus, dass die directe Analyse, bei welc wir 35,34 Jod gefunden haben, in keine der einzelnen F meln passt, die man mit Recht annehmen könnte. Nach wir also gezeigt haben, dass das Jod mit dem Morphin k beständige Verbindung eingehen kann, dass es auf die E mente des letzteren einwirkt und ihm den Wasserstoff benin würden wir nur noch den Stoff aufzusuchen und für sich d zustellen haben, der sich bei dieser Reaction bildet. Ich h aber diese Frage trotz zahlreicher Versuche bis jetzt noch n befriedigend beantworten können und will daher zuvörderst

Resultat der Wirkung des Chlors auf das Morphin abwarten. Ich darf hoffen, dass ich einige beständige Verbindungen antreffen werde, die mir genügende Resultate geben dürften und mir die Wirkungsweise des Jods aus der Analogie festzustellen gestatten werden.

Vor Beendigung dieses Artikels muss ich jedoch noch eines Experiments erwähnen, was hierher gehört. Reibt man nämlich das Product der Reaction des Jods auf das Morphin mit Quecksilber und vermehrt die Berührung durch etwas Alkohol, so verliert die rothbraune Substanz fast gänzlich ihre Farbe und das Quecksilber verwandelt sich in Quecksilberjodür. Wenn man die Masse mit Alkohol behandelt, so erhält man Flüssigkeiten, die nicht mehr orangeroth oder selbst braun gefärbt sind, sondern nur eine gelbliche Färbung haben, und durch Abdampfung erhält man eine Substanz von fahlgelber Farbe. Diese Substanz ist anfänglich unschmackhaft, bald aber entwickelt sie einen heissen und bleibenden Geschmack. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, das warme löst viel davon auf; die filtrirten Flüssigkeiten trüben sich beim Kochen und werden durch das Erkalten milchigt. Der Alkohol wirkt wie das Wasser. Er löst jedoch mehr auf. Leider krystallisirt aber die Substanz niemals in diesen Lösungen. In alkalischen Flüssigkeiten, selbst in schwachem Ammoniak, ist sie leicht löslich, und während der Lösung trennt sich kein Morphin. In Säure ist sie unlöslich. Wenn man sie erwärmt, schmilzt sie, zersetzt sich alsdann und entwickelt Ammoniak, ohne jedoch Joddämpfe zu verbreiten. Ausserdem giebt sie mit salpetersaurem Silber behandelt viel Jodsilber.

Da nun diese Substanz keine Spur von Jod beim Erwärmen verbreitet, auch das Stärkemehl, ungeachtet des Jodgehaltes, nicht bläuet, so könnte sie als eine solche betrachtet werden, die durch die Einwirkung des Jods auf das Morphin entstanden ist, und das Jod, was sie enthält, gehörte also zur innigsten Verbindung derselben; bald entdeckte ich aber, dass sie noch immer eine veränderliche Menge von Jodquecksilber enthielt, das man nur mit Hülfe solcher Mittel entfernen konnte, welche die organische Substanz selbst zerstörten. Ich beschliesse diesen Gegenstand mit einigen Bemerkungen über die Wirkungen der Jodsäure auf das Morphin.

Sérullas beobachtete, dass die Jodsäure, die sich m anderen organischen Salzbasen verband, die Zusammensetzun des Morphins und ihrer Salze angriff, und dass die Substan bei der Berührung braungelb ward; das Jod ward hierbei fr und gab sich durch seinen Geruch und seine Wirkung auf da Stärkemehl zu erkennen. Ferner beobachtete Sérullas, das sich zwei Substanzen bildeten; die eine rosenfarbige war i Wasser löslich, die andere bräunlichgelbe war wenig löslic im Wasser. Die bräunlichgelbe Substanz ist nach Sérulla eine Verbindung des umgeänderten Morphins mit Jod und Jod säure: über die rosenfarbige spricht er sich nicht weiter au Diese Angaben von Sérullas sind wichtig. Die Wirkung de Jods auf das Morphin ist ein vortreffliches Mittel, die gering sten Spuren von Morphin, so wie auch das Jod als Jodsäur zu erkennen. Ich füge noch hinzu, dass, wenn man Jodsäur auf das Morphin bringt, zuerst die Jodsäure reducirt wird. De Sauerstoff der Jodsäure verbindet sich wahrscheinlich mit de Wasserstoff des Morphins. Daher die Bildung der rosenfarbe nen Substanz gerade so, als wenn man Morphin mit concen trirter Salpetersäure behandelt. Sobald aber das Jod ausge schieden worden ist, so vereinigt es sich mit dem Morphin wenn dieses gleichfalls in freiem Zustande noch vorhanden is und bildet die orangebraune Substanz, von der schon die Red gewesen ist. Behandelt man diese braune Masse, oder di welche von der directen Einwirkung des Jods auf das Morphin herrührt, von Neuem mit Jodsäure, so wird sie von Neuem angegriffen und verwandelt sich in rosenfarbene Substanz.

Die Hydriodsäure vereinigt sich direct mit dem Morphin und bildet ein weisses seidenartig glänzendes Salz, welches löslicher ist, als in anderen hydriodsauren Verbindungen der Alkaloide. Wenn das Jod in der Hydriodsäure mit Wasserstoff gesättigt ist, so kann es auf die Elemente des Morphins nicht einwirken. Benimmt man aber derselben den Wasserstoff, so hebt die Wirkung des Jods auf das Morphin augenblicklich an.

Ueber die Wirkung des Jods auf das Codein.

Ich fühle mich bewogen, noch Einiges über die Wirkung des Jods auf das Codein anzuführen, um den Unterschied zwischen dem Morphin und diesem von Robiquet neuerlich im

um entdeckten Alkaloide in dieser Hinsicht hervorzuheben, zu zeigen, dass das Codein weder ein mit Morphin gebil-es, noch von ihm abgeleitetes Compositum ist, wie man es erlich bezeichnen wollte.

Das Jod und Codein können sich direct vereinigen. Das ür ist braun und in Wasser wenig löslich. Wenn man lein mit einer alkoholischen Lösung von Jod behandelt, so et sich auch ein Jodür, gleichzeitig aber auch hydriodsau-Codein. Das Codein ist unter allen Alkaloiden, die ich ersucht habe, dasjenige, welches mit Jod und Alkohol das ste Hydriodat giebt, und diess geschieht vielleicht wegen grösseren Löslichkeit des Codeins. Dieses Hydriodat findet in den Mutterlaugen und ist durch das Jodür gefärbt. n kann es sehr weiss erhalten, wenn man das Codein direct Hydriodsäure zusammenbringt. In seinen äusseren Eigen-aften gleicht es sehr dem hydriodsauren Morphin, weicht r dadurch von ihm ab, dass das Ammoniak die Basis nicht on trennen kann. Die Jodsäure vereinigt sich mit dem Co-n direct. Ich erhielt das krystallisirte jodsaure Salz nur mit berschuss von Säure; seine Krystalle sind plattgedrückte, r feine divergirende Nadeln. Diese Krystalle waren durch en bräunlichen Stoff gefärbt, ungeachtet sie aus einer äthe-chen Lösung des Codeins erzeugt worden waren. Durch hrmaliges Krystallisiren erhält man sie rein. Diese Farbe eint von etwas Morphin herzurühren, welches vom Codein rückgehalten wird. Vielleicht rühren auch die Differenzen Elementaranalysen des Codeins von derselben Ursache her. s aus der reinen jodsauren Verbindung gezogene Codein lte also den höchsten Grad der Reinheit.

Schlussfolge.

Erwägt man alle Data, die in diesem Aufsatze enthalten d, und stellt man nur diejenigen in den Vordergrund, von en sich einige allgemeine Schlüsse machen lassen, so folgt dieser Arbeit:

) Dass das Jod sich direct mit dem grössten Theile der organischen Salzbasen vereinigen kann, und dass aus dieser Vereinigung Verbindungen hervorgehen, in denen das Jod und die Basis in bestimmten atomistischen Ver-

hältnissen vorhanden sind, dass also das Strychni krystallisirbares Jodür giebt, welches aus 2 A Jod und 1 Atom Basis gebildet ist; dass das B zwei Jodüre erzeugt, die eine aus 2 Atomen Jo 1 Atom Basis, die andere aus 4 Atomen Jod Atom Basis; dass das Cinchonin und Chinin jed Jodür giebt, in denen das Jod und die Basis zu chen Atomen vereinigt sich vorfinden.

2) Dass die salzfähigen organischen Basen sich mi Jodsäure vereinigen und neutrale und saure Salz mit erzeugen können, in denen die Säure und die in Verhältnissen, wie sie die Theorie angiebt, vo den sind, und wie sie mit entsprechenden Jodüren einstimmen.

3) Dass die Hydriodsäure mit allen organischen Basen vereinigt und Salze bildet, welche die Neigung h als basische zu erscheinen. Das hydriodsaure Stry und Brucin sind anderthalbbasische Salze ohne tallwasser.

4) Dass die organischen hydriodsauren Verbindungen Jodsäure zersetzt werden, und dass bei dieser Ze zung sich Jod ausscheidet, was von der Jodsäure rührt, während sich das hydriodsaure Salz in umwandelt.

5) Dass das Jod bei seiner Einwirkung auf das Mo eine besondere Ausnahme macht; es wirkt auf die zelnen Elemente dieser Basis ein. Ein Theil Jod einigt sich mit dem Wasserstoffe, den es dem Mo entzog, um freie Hydriodsäure zu bilden, während der andere Theil Jod mit einer organischen Sub die vom Morphin herrührt, verbindet, ohne dass im Stande wäre, nur eine Spur dieser letzteren w zu finden, wenn das Jod in hinreichender Menge gesetzt ward.

6) Dass die Jodsäure ihren Sauerstoff verliert, sobald sie auf Morphin einwirken lässt; derselbe tri einen Theil des Morphins und verwandelt es in rothe Substanz, gerade so wie die Salpetersäure, das freigewordene Jod auf einen andern Theil Mo

direct einwirkt, dass aber die daraus entstehende Verbindung der Wirkung einer neuen Quantität Jodsäure nicht widerstehen kann, die sich endlich ganz in Jod und rothe Substanz zersetzt.

7) Dass sich das Codein hinsichtlich der verschiedenen Wirkung des Jods auf dasselbe wesentlich vom Morphin unterscheidet; und dass es den anderen Salzbasen, die sich mit Jod direct vereinigen können, nahe steht.

II.

Analyse des Citronenäthers.

Von

Malaguti.

(Annal. d. chim. Octbr. 1836.)

Das Resultat, zu welchem ich durch die Analyse des Schleimäthers gelangt bin, hat mich auf den Gedanken gebracht, dass die Analyse der Aether der dritten Gattung mit festen Säuren dazu dienen könnte, die wahre Formel der Säuren, aus denen sie gebildet sind, auf eine solche Weise festzustellen, wie ihnen dieselbe in Folge der Analyse ihrer Verbindungen mit Metalloxyden im Allgemeinen schon zuerkannt worden ist.

Wenn eine organische Säure nicht flüchtig ist, so begnügt man sich, ihre Sättigungscapacität zu bestimmen, und schliesst daraus auf die atomistische Formel. Hierzu wählt man vorzugsweise Blei- oder Silbersalze, weil die organischen Salze, welche Blei oder Silber zur Basis haben, sehr häufig wasserfrei sind.

Da es aber ungewiss ist, ob diese organischen Salze, als Hydrate betrachtet, durch erhöhete Temperatur von ihrem Wasser sich eher trennen, ehe sie sich zersetzen, so halte ich es für gut, ein anderes Mittel zur Bestimmung der Atomenzahl der organischen festen Säuren, welches unabhängig von dem ungewissen Einflusse der Temperatur sein dürfte, anzuwenden.

Alle neutralen Verbindungen der organischen Säuren mit Doppeltkohlenwasserstoffgas entstehen aus einem Atom wasserfreier Säure mit einem Atom Doppeltkohlenwasserstoff-Hydrat,

oder nach der Art, die Aetherbildung zu betrachten, aus einem Atom wasserfreier Säure mit einem Atom Aethyloxyd, oder aus einem Atom derselben Säure mit einem Atom Schwefeläther. Welches aber auch die Art und Weise sein mag, nach welcher man diesen zusammengesetzten Körper betrachtet, so wird man doch immer die Säure dabei im wasserfreien Zustande bemerken. Der Analogie nach und als ein allgemeines Factum kann man daher annehmen, dass, wenn sich ein Mal eine organische Säure durch ihre Verbindung mit Doppeltkohlenwasserstoffgas neutralisirt, diese Verbindung auch dergestalt erfolgt, dass die davon gegebene Formel die Elemente eines Atoms wasserfreier Säure, eines Atoms Doppeltkohlenwasserstoffgas und eines Atoms Wasser in sich nachweisen lässt.

Der Cyanäther, von Liebig und Wöhler entdeckt und untersucht, würde eine Ausnahme von dieser allgemeinen Regel bilden, denn beide Chemiker fanden in diesem neutralen, aus Doppeltkohlenwasserstoffgas zusammengesetzten Körpern auf ein Atom des letzteren 2 Atome Cyansäure und 4 At. Wasser.

Die sonderbare Zusammensetzung dieses Körpers und die Leichtigkeit, mit der die Cyansäure Umwandlungen erleidet, führen zu der Annahme, dass hier nicht blos ein zusammengesetzter Aether, sondern vielmehr die Verbindung eines zusammengesetzten Aethers mit einem andern Körper vorliege.

Liebig und Wöhler sind der Meinung, dass der Cyanäther als Harnstoff betrachtet werden könne, in welchem das Ammoniak durch Alkohol ersetzt worden sei; ich setze noch hinzu, dass der Cyanäther ($C^8\ Az^4\ O^2 + C^8\ H^8 + 4\,H^2\ O$) theoretisch betrachtet, in ein Atom Cyanäther von gewöhnlicher Zusammensetzung und ein Atom doppeltkohlensauren Ammoniak ($C^4\ Az^2\ O + C^8\ H^{10}\ O + C^4\ O^4 + Az^2\ H^6$) zerlegt werden kann. Betrachtet man die Erscheinungen, zu welchen der Cyanäther unter gewissen Umständen Veranlassung giebt, erwägt man die Umstände seiner Bildung und die veränderliche Natur der Cyansäure, so darf man mit Recht annehmen, dass Wöhler's und Liebig's Cyanäther einer Classe zusammengesetzter Körper angehöre, die verschieden von der der Aether dritter Gattung sind. Ausserdem bleibt es selbst unter der Voraussetzung, dass der Cyanäther eine Ausnahme mache, eben

o erwiesen, dass alle zusammengesetzten Aether dritter Gat-
ung eine übereinstimmende Zusammensetzung zeigen.

Löwig's Bromäther (Br^{12} C^{16} H^{16} O^{6}) würde eine neue usnahme sein, aber Löwig selbst hält den Bromäther, den : analysirte, für ein Gemisch.

Die Citronensäure ist unter allen organischen Säuren, den atomistische Formel noch zweifelhaft ist, diejenige, welche is meiste Interesse darbietet, um in dieser Hinsicht näher unrsucht zu werden.

Die eigenthümliche Weise, nach welcher die Citronensäure it dem Wasser und den Basen Verbindungen eingeht, so wie ess von Berzelius mit Genauigkeit nachgewiesen wurde, achte Herrn Liebig auf den Gedanken, dass die Formel der itronensäure nicht $C^8H^4O^4$, sondern $C^6H^3O^3$ oder $C^{12}H^6O^6$ i. Betrachtet man die atomistische Formel auf diese Weise, verschwinden zwar zahlreiche Anomalien, aber andere nicht inder unerklärliche erheben sich auch wieder. Nach der eren Formel z. B. würde die Citronensäure eine Reihe Waserverbindungen (hydratations) geben, deren Verhältniss zu einder nicht anders als durch Bruchtheile von Atomen wie : 1 : : $1\frac{1}{3}$: : $1\frac{2}{3}$ ausgedrückt werden könnte. Andererits würde die *Wasserverbindung* der Citronensäure nach den eiden anderen Formeln betrachtet, ein äusserst einfaches Verältniss darbieten, nämlich : : 1 : : $1\frac{1}{2}$: : 2.

Wenn man aber, wie Berzelius richtig bemerkt, die itronensäure als aus C^6 H^3 O^3, oder auch dem Doppelten daon gebildet ansieht, so ist man genöthigt, anzunehmen, dass alze mit Ueberschuss von Basis oder Säure vollkommen neual seien, was doch mit dem allgemeinen Factum im Widerruche steht, dass nämlich in solchen zusammengesetzten örpern, in denen ein Atom Säure mit einem Atom (nur ein tom Sauerstoff einschliessender) Basis verbunden ist, auch ewöhnlich der höchste Grad der Neutralisirung (zwischen dier Säure und dieser Basis) Statt finde. Vielleicht sind zwei iuren (nach Dumas) hier im Spiele, deren eine die Formel C^8 H^4 O^4), die andere (C^{12} H^6 O^6), welche sich ohne Aufren die eine in die andere verwandeln. Wie dem auch sei, habe ich dennoch die Untersuchung des Citronenäthers, und var in der Hoffnung unternommen, einiges Licht über eine

Frage zu verbreiten, die, seit sie die Meister in der Wissenschaft beschäftigte, schon so vieles Interesse darbot.

Man kennt zwei Verfahrungsweisen, den Citronenäther darzustellen. Nach Thénard nimmt man ein Gemisch von 30 Theilen Citronensäure, 35 Alkohol, 10 Schwefelsäure und destillirt so lange, bis sich ein wenig Schwefeläther bildet, dann giesst man Wasser über den Rückstand. Das andere Verfahren ist von Pelouze vorgeschlagen worden: nach ihm hat man nur zu einer wässrigen und gesättigten Auflösung von Citronensäure, Alkohol, Salzsäure und eine gewisse Quantität Schwefeläther hinzuzufügen; man erhält sodann das Gemisch während sechs oder acht Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 60° C. und giesst hierauf Wasser zu.

Ich habe dem Thénard'schen Verfahren den Vorzug gegeben, weil es schnell ausführbar ist und sicher gelingt, während nach Pelouze die Aetherbildung oft fehlschlagen kann, obgleich man nach dieser Verfahrungsweise grössere Mengen des Products gewinnt. Die einzige Abänderung, die ich bei dem ersten Verfahren angebracht habe, besteht in der Vergrösserung des Verhältnisses der Schwefelsäure. Durch diese Vorsicht erhält man etwas mehr Product. Es mögen hier die Verhältnisse, die mir die besten schienen, so wie der Gang der Operation folgen:

Ich nahm 90 Theile reine krystallisirte Citronensäure, 110 Theile Alkohol von 0,814 specifischem Gewicht und 50 Theile concentrirte Schwefelsäure. Man bringt die gepulverte Citronensäure und den Alkohol in eine tubulirte Retorte, alsdann giesst man die Schwefelsäure in kleinen Portionen zu. Man erwärmt nach und nach bis zum Kochpuncte und hält damit ein, sobald ein merkliches Entweichen von Schwefeläther wahrgenommen wird, welches Statt findet, nachdem man ungefähr den dritten Theil vom Volumen des angewendeten Alkohols abdestillirt hat; man nimmt den Rückstand aus der Retorte und giesst sein doppeltes Volumen destillirtes Wasser hinzu; in demselben Augenblicke erscheint eine ölige Flüssigkeit am Boden des Recipienten, diess ist der Citronenäther. Man muss diesen Aether mehrmals mit kaltem Wasser, dann aber mit Kalilauge waschen. Wenn die Flüssigkeit, die über dem Aether schwimmt, keine Reaction zeigt und keinen Rückstand

nach dem Eintrocknen hinterlässt, so hört man auf zu waschen und löst den Aether in Alkohol. Man digerirt die alkoholische Lösung, die ziemlich gefärbt erscheint, mit reiner thierischer Kohle, filtrirt, dampft im Wasserbade ab und bringt die Entwässerung im luftleeren Raume vollends zu Stande. Wenn man mit einem halben Pfunde Citronensäure operirt, so erfordert das ganze Experiment vom Anfange bis zur Beendigung des Waschens nur eine Stunde Zeit, und man erhält ungefähr 15 Grammen Product.

Der ganz reine Citronenäther ist flüssig, von öliger Consistenz, gelblicher Farbe und durchsichtig. Sein Geruch gleicht etwas dem des Olivenöls; er hat einen bittern unangenehmen Geschmack, specifisches Gewicht 1,142 (bei 21° C.); er ist flüchtig; aber die Temperatur, bei der er sich verflüchtigt, liegt so nahe bei der, bei welcher er sich zersetzt, dass es unmöglich ist, ihn zu destilliren, ohne den grössten Theil davon zu zersetzen. Wenn man ihn in offenen Gefässen erwärmt, so verbreitet er einen sehr dicken Rauch, der sich bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet, dabei bleibt ein kohliger Rückstand. In einem verschlossenen Gefässe beginnt er bei + 140° seine Durchsichtigkeit zu verlieren, bei + 270° wird er röthlich und bei 283° fängt er an zu kochen und sich zu zersetzen, indem er dabei eine braune ölige Materie, späterhin alkoholhaltiges Wasser und endlich kohlenstoffhaltige Gase und Citronenäther entbindet; der Rückstand ist Kohle.

Der Citronenäther ist vollkommen neutral, hinterlässt nach dem Verbrennen keinen Rückstand, ist in Aether, schwachem Alkohol und auch ein wenig in Wasser löslich. Eine wässrige Lösung von Citronenäther wird nach einiger Zeit sauer, geschwinder noch geschieht diess bei Einwirkung der Wärme. Lässt man Citronenäther mit einer Auflösung von Kali oder Natron kochen, so erhält man Alkohol und citronensaures Kali oder Natron. Das flüssige Ammoniak äussert anfänglich keine Wirkung darauf; mit der Zeit aber wirkt es wie die anderen Alkalien. Das Ammoniakgas ist ohne Wirkung. Das Baryt- und Strontianwasser trüben eine frisch bereitete Lösung des Citronenäthers in destillirtem Wasser eben so wenig, als den Citronenäther selbst. Die Salpetersäure löst ihn in der Kälte auf, und giesst man die Lösung ins Wasser, so trennt sich

der Aether nicht. Erwärmt man nur schwach die salpetersaure Lösung, so giebt sich alsbald eine sehr lebhafte Reaction, die später allein fortwirkt, zu erkennen; es entwickeln sich rothe Dämpfe und der Rückstand zeigt den Geruch von untersalpetriger Säure. Operirt man mit grösseren Mengen, und lässt man längere Zeit kochen, so findet man im Rückstande Oxalsäure; dieser Rückstand, der kaum gelblich aussieht, wird dunkelroth, sobald man ihn mit Ammoniak sättigt. Die concentrirte Schwefelsäure färbt den Citronenäther augenblicklich; sie löst ihn in der Kälte auf, trennt sich aber wieder davon, sobald man Wasser hinzugiesst, und der getrennte Aether hat keine seiner Eigenschaften verloren. Die schwefelsaure Auflösung fängt ungefähr bei 70° an, die ersten Zeichen einer Reaction zu geben; dieselbe wird lebhafter, je nachdem die Temperatur steigt. Alkohol und Schwefeläther entwickeln sich, der Rückstand ist roth, durchscheinend, sehr dick und im Wasser löslich.

Die Salzsäure löst den Citronenäther in der Kälte eben so gut, wie die beiden anderen Säuren auf und tritt ihm den Wasserstoff ab, wie die Schwefelsäure. Die salzsaure Lösung bietet bei erhöhter Temperatur kein Zeichen der Reaction dar; die Flüssigkeit kocht, es entwickelt sich Salzäther, ein wenig Alkohol und im Rückstande findet man keinen Citronenäther mehr.

Bringt man Kalium mit dem Citronenäther in Berührung, so entwickelt sich ein Gas, aber die Wirkung hört auf, sobald die Oberfläche des Metalls oxydirt ist, welches fast augenblicklich geschieht; so dass, wenn man viel Gas haben will, um es eudiometrischen Versuchen zu unterwerfen, man eine bedeutende Menge Kalium anwenden muss, was mich veranlasste, darauf zu verzichten. Ich bin demnach ungewiss, ob die durch das Kalium bewirkte Reaction von der Zersetzung des Aethers herrührt, oder von der Zersetzung einer geringen Menge hygrometrischen Wassers, welches der Aether vielleicht während des Ganges des Experiments eingesogen hatte.

Das Brom und Jod lösen sich ebenfalls in Citronenäther auf, doch bieten diese beiden Reagentien unter Einfluss der Wärme nicht dieselben Erscheinungen dar. Wenn man die Bromlösung im Citronenäther einer gelinden Wärme aussetzt, so lässt sie alles Brom entweichen, und der Rückstand ist

auer. Die Jodauflösung in Citronenäther entfärbt sich ungeachtet der Wärme doch nicht, auch wird sie nicht sauer. Es cheint, als bilde sich eine Verbindung von Citronenäther und od, die durch das Wasser und den Alkohol und den Aether icht verändert werde, welche aber die kalte Salpetersäure ollkommen zersetzte. Sie dürfte selbst ein Mittel zur Analyse geben, denn der Citronenäther würde aufgelöst bleiben und s Jod würde sich fällen.

Ich habe keine Einwirkung bemerken können, indem ich nen Strom von Chlor trocken oder feucht über den bis 115° C. hitzten Citronenäther streichen liess. Der Citronenäther, währnd 24 Stunden einer Atmosphäre von Chlor ausgesetzt, erlitt cht die geringste Veränderung, trotz der Einwirkung des onnenlichtes und einer Temperatur von 110°.

Die so eben erwähnten Reactionen erfolgten jederzeit auch i solchen Proben von Citronenäther, die bei verschiedenen elegenheiten dargestellt worden waren. Daraus erhellt, dass s Verfahren, dessen ich mich bediente, immer dasselbe Prouct giebt, was auch durch die beiden folgenden Analysen, ie mit zwei für sich dargestellten Proben angestellt wurden, estätigt ward. Sie sind nach Liebig's Methode analysirt orden.

Die Substanz giebt man in ein kleines Rohr, das man mit upferoxyd füllt; darauf bringt man sie in ein langes Verrennungsrohr und zwingt die Dämpfe des Aethers, nach und ach eine lange Schicht roth glühenden Kupferoxyds zu durchreichen.

Resultate der beiden Analysen.

I. 0,312 Gr. Substanz.

Kohlensäure	0,575 Gr.	=	Kohlenstoff	50,95
Wasser	0,205 Gr.	=	Wasserstoff	7,29.

II. 0,708 Gr. Substanz.

Kohlensäure	1,310 Gr.	=	Kohlenstoff	51,16
Wasser	0,466 Gr.	=	Wasserstoff	7,30.

Das Mittel der beiden Analysen ist:

Kohlenstoff	51,05
Wasserstoff	7,29
Sauerstoff	41,66
	100,00.

Diese Verhältnisse führen zu folgender atomistischen Formel:

C^{16}	611,496	= Kohlenstoff	51,00
H^{14}	87,357	= Wasserstoff	7,29
O^{5}	500,000	= Sauerstoff	41,71
			100,00.

Aus diesen Verhältnissen lässt sich ganz einfach folgende Formel ziehen:

$$\underbrace{C^8\ H^4\ O^4}_{\text{Citronensäure.}} + \underbrace{C^8\ H^{10}\ O.}_{\text{Aether.}}$$

Wenn ich mich über die Anwendung nicht täusche, die man von der genauen Kenntniss der Zusammensetzung der Aetherarten mit Sauerstoffsäuren machen kann, so glaube ich, dass jetzt die Frage über die Formel, die man der Citronensäure zu geben hat, gelöst ist. Die Formel der Citronensäure in ihren Verbindungen ist $C^8\ H^4\ O^4$, so wie man sie schon vor langer Zeit angenommen hat.

Die in den Proportionen mehrerer mit Citronensäure gebildeter Körper beobachteten Anomalien müssen ihre Erklärung in anderen Ursachen finden, nicht aber in der Formel der Citronensäure.

Ich schliesse mit der Bemerkung, dass ich nichts verabsäumt habe, um ausserdem noch die Existenz eines andern als des gewöhnlichen Citronenäthers ausfindig zu machen (denn die Existenz eines Citronenäthers, der auf die eben beschriebene Weise gebildet ist, schliesst die Existenz eines andern auf verschiedene Weise gebildeten Aethers nicht aus). In solcher Erwartung habe ich die Producte der Aetherbildung der Citronensäure sorgfältig geprüft: ich habe die bekannten Verfahrungsweisen umgeändert und neue versucht; ich habe diesen zweiten Aether fest, gasförmig oder in Wasser löslich angenommen und meine Aufmerksamkeit ganz besonders nach diesem Puncte hin gerichtet. Nichts aber bot sich dar, woraus ich auf seine Existenz hätte schliessen können.

III.
Ueber die Kamphersäure.

Von

Laurent.

(Annal. d. chim. t. 63. p. 207.)

Zwei Monate vor der Mittheilung der Analyse der Kamersäure, die Herr Malaguti in der philomatischen Gesellhaft bekannt machte, hatte ich die Untersuchungen über denlben Gegenstand beendigt. Ich zögerte mit der Bekanntmaung derselben, weil ich noch die Analyse der Pinin- und ylvinsäure machen wollte, um die Analogie, die in der Bilmg dieser Säuren und der Kamphersäure Statt findet, zu eigen. Wenn ich mich jetzt beeile, sie mitzutheilen, so gehieht es nicht, um dem Herrn Malaguti die Frucht seiner rbeit zu rauben, sondern weil ich diese Arbeit vom theoreschen Gesichtspuncte aus unternommen habe und weil mir iel daran liegt, wissen zu lassen, wie ich bei Behandlung ieses Gegenstandes verfahren bin.

In der von mir angefertigten Tabelle der organischen Verindungen hat man bemerken können, dass ich die Kampheräure weggelassen habe, woraus man allerdings schliessen önnte, ich habe diess deswegen gethan, weil sich meine Theorie mit den Verbindungen des Kampherstoffs (Camphogène), essen Reihe sonst so natürlich erscheint, nicht vereinigen lasse. Man findet durch die Analyse wirklich:

$C^{40}\ H^{32}$	(Camphogène)	Kampherstoff,
$C^{40}\ H^{32} + 4H^2\ O$		Hydrat,
$C^{40}\ H^{32} + H^2\ Cl^2$		Hydrochlorat,
$C^{40}\ H^{32} + O^2$		Oxyd (Kampher),
$\frac{1}{2}(C^{40}\ H^{32} + O^{10})$		Kamphersäure.

Diese Art und Weise, den Kampher darzustellen, vernichtet eine der hauptsächlichsten Principien meiner Theorie.

Sobald als der Sauerstoff ausserhalb des Radicals gesetzt wird, so wird die Verbindung sauer. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, habe ich angenommen, dass ein Aequivalent Sauerstoff im Radical vorhanden sei, und dass das andere im

Zustande des Wassers sich darin befinde, wie es die Formel

$$C^{40}\ H^{30}\ O + H^{2}\ O$$

zeigt; aber wenn diess die Zusammensetzung des Kamphers ist, so ist klar, dass die Kamphersäure nicht die Formel $\frac{1}{2}(C^{40}\ H^{32} + O^{10})$ haben kann, denn wenn der Kampher 2 Atome Wasserstoff als Wasser einschliesst, so muss dieses letztere verschwinden, sobald man das Radical durch Salpetersäure säuert, und folglich müssen 2 At. Kamphersäure höchstens 30 At. Wasserstoff enthalten.

Ist dieser Schluss wahr, so muss sich die Kamphersäure durch $C^{20}\ H^{15}\ O\frac{1}{2} + O^{4}$ und $\frac{1}{2}$ darstellen lassen. Da es mir nicht wahrscheinlich war, dass $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden sein könne, so nahm ich an, dass der Kampher bei seiner Säuerung nicht allein den dem Wasser angehörenden Wasserstoff, sondern auch noch einen Theil der zum Radical gehörigen verloren habe; demnach müsste die Kamphersäure sich durch $C^{20}\ H^{14}\ O$ + Sauerstoff im Ueberschuss darstellen lassen.

Daher musste ich schliessen, dass, war auch die Analyse des Kamphers genau, so war es doch die der Kamphersäure nicht, oder umgekehrt.

Ich destillirte Kampher und theilte die Producte der Destillation in 3 Theile, von welchen ich den zweiten analysirte.

0,400 Gr. Kampher gaben:

1,143 Kohlensäure = Kohlenstoff 0,31605
0,379 Wasser = Wasserstoff 0,04207.

Diess führt zu der Formel:

		Berechnet:	Gefunden:
C^{40}	1528,74	79,26	79,01
H^{32}	200,00	10,37	10,51
O^{2}	200,00	10,37	10,48
	1928,74	100,00	100,00.

Ich bereitete Kamphersäure durch Sieden von concentrirter Salpetersäure mit Kampher. Nach 10 Cohobationen, als sich immer noch eine Schicht von salpetersaurem Kampher zeigte, wurde diese entfernt und die Salpetersäure abgedampft, um die Kamphersäure krystallisirt zu erhalten.

Ein Theil dieser Krystalle wurde noch 10 Mal mit Sal-

petersäure cohobirt und die erhaltene Säure 3 Mal mit Wasser umkrystallisirt. In der Befürchtung, dass noch nicht aller Kampher zerstört sei, wurde die gereinigte Säure destillirt und as Destillat wiederholt mit Alkohol umkrystallisirt. Allein die Analyse, ganz in Uebereinstimmung mit meinen Voraussetzun-en, gab Statt 5 Atomen Sauerstoff deren nur 3. Diese grosse bweichung meiner Analyse von der von **Liebig** angestellten ess mich eine Täuschung fürchten. Ich wiederholte sie mit leichem Erfolg.

Sollte meine Säure noch die Hälfte ihres Gewichts Kam-her enthalten haben? Sie zeigte keinen Geruch, weder beim ieden mit Wasser noch mit Basen, noch auch beim Erhitzen.

Ich hatte Geduld genug, noch gegen zehn Cohobationen it Salpetersäure und einem Theil Kamphersäure, die schon wanzig Mal dieser Operation unterworfen worden war, vor-unehmen, und analysirte diese drei 10, 20 und 30 Mal co-obirten Säuren eine nach der andern. Ich fand dabei keinen Unterschied, und es ist unmöglich, dass ich nach 20 vorher-egangenen Cohobationen die Oxydation so wenig befördert aben sollte, dass mir meine Analysen nicht die geringsten Fortschritte darin angezeigt hätten.

Das Resultat meiner Analysen mit krystallisirter und ge-rockneter Säure ist folgendes:

0,400 Gr. Kamphersäure (10 Mal cohobirt) gaben mir:

,887 Gr. Kohlensäure,	Kohlenstoff	= 0,24525	oder	61,31
,291 Gr. Wasser,	Wasserstoff	= 0,03230	oder	8,07
	Sauerstoff	= 0,12245	oder	30,60
		0,40000		100,00.

0,400 Gr. Kamphersäure (20 Mal cohobirt) gaben mir:

,858 Gr. Kohlensäure,	Kohlenstoff	= 0,2372	oder	59,30
,275 Gr. Wasser,	Wasserstoff	= 0,0305	oder	7,62
	Sauerstoff	= 0,1323	oder	33,08
		0,4000		100,00.

0,400 Gr. Kamphersäure (30 Mal cohobirt) gaben mir:

,870 Gr. Kohlensäure,	Kohlenstoff	= 0,24055	oder	60,10
,294 Gr. Wasser,	Wasserstoff	= 0,03263	oder	8,16
	Sauerstoff	= 0,12682	oder	31,74
		0,40000		100,00.

Dieses führt zu der Formel:

		Berechnet:	Mittelzahl:
C^{20}	764,37	60,40	60,23
H^{16}	100,00	7,90	7,95
O^{4}	400,00	31,70	31,82
	1264,37	100,00	100,00.

Die Analyse der destillirten, in Alkohol aufgelösten, wiederum krystallisirten und getrockneten Kamphersäure gab mir:

0,300 Gr.

0,710 Gr. Kohlensäure,	Kohlenstoff	=	0,19611 oder	65,37
0,212 Gr. Wasser,	Wasserstoff	=	0,02353 oder	7,84
	Sauerstoff	=	0,08036 oder	26,79
			0,30000	100,00.

0,400 Gr.

0,955 Gr. Kohlensäure,	Kohlenstoff	=	0,26405 oder	66,01
0,284 Gr. Wasser,	Wasserstoff	=	0,03152 oder	7,88
	Sauerstoff	=	0,10443 oder	26,11
			0,40000	100,00.

Um das Atomengewicht der Kamphersäure zu erhalten, fällte ich salpetersaures Silber mit kamphersaurem Ammoniak. Als ich das Salz vor der Analyse austrocknete, bemerkte ich, dass es sehr stark elektrisch war, denn es sprang von dem beim Umrühren gebrauchten Glasstabe, an dessen Ende es sich stark anballte, in kleinen Stückchen wohl 3 bis 4 Zoll weit ab.

0,225 Gr. kamphersaures Silber lange Zeit auf einem Stubenofen getrocknet, gaben durch Calciniren einen Rückstand von 0,116 metallischem Silber, woraus das Atomengewicht für das kamphersaure Silber zu 2620 hervorgeht. Zieht man 1451 des Atomengewichts des Silberoxyds davon ab, so ergiebt sich für die wasserfreie Kamphersäure ein Atomengewicht von 1169. Nach der Formel C^{20} H^{14} O^{3} berechnet, erhält man 1151,73.

Wenn die wasserhaltige Säure aus einer Retorte über Quecksilber destillirt wird, so zersetzt sie sich vollständig in wasserfreie Säure und in Wasser, ohne die geringste Gasentwicklung, und in der Retorte bleibt nur ein schwacher Anflug von Kohle. Das kamphersaure Ammoniak giebt durch die Destillation kein Amid, nur Wasser, Ammoniak und wasserfreie Kamphersäure entwickeln sich. Die wasserfreie Kamphersäure

unterscheidet sich von der wasserhaltigen durch ihre geringere Löslichkeit im Alkohol. In einem halbverschlossenen Fläschchen mit wasserfreier Kamphersäure gefüllt, erhielt ich nach Verlauf von 14 Tagen lange Krystalle, welche dem geraden prismatischen Systeme mit rhombischer Basis angehörten. Die beiden stumpfen verticalen Kanten sind durch breite Seitenflächen ersetzt und verwandeln den Krystall in ein sehr plattgedrücktes 6seitiges Prisma. Die Basen werden durch 4 Flächen vertreten, wovon 2 rhombische, über die Spitzen verticaler Kanten geneigte, und 2 dreiseitige, auf die 2 verticalen Nebenflächen aufgesetzte, vorhanden sind. Wasserfreie Kamphersäure in Wasser gekocht, löst sich sehr schwer darin auf; setzt man aber das Kochen einige Stunden lang fort, so löst sich die Säure, je nachdem die Flüssigkeit verdampft, nach und nach auf und verwandelt sich endlich in gewöhnliche wasserhaltige Säure. Ich habe auch kamphersauren Kalk dargestellt, indem ich die 2 Säuren lange Zeit hindurch mit Kalk kochen liess. Die dabei erhaltenen Krystalle schienen mir identisch. Nur die, welche mit der wasserfreien Säure erhalten worden waren, konnte ich gut unterscheiden; sie zeigten sich als kurze schiefe Prismen, deren Basis ein schiefwinklichtes Parallelogramm war. Ich wollte Kampheräther darstellen, indem ich Salzsäure mit Alkohol und Kamphersäure kochen liess, jedoch hatte ich so wenig Säure, dass ich nicht entscheiden konnte, ob das halb flüssige und halb feste Product diesen Aether enthielt.

Nachdem ich die salpetersauren Lösungen, aus denen sich die Kamphersäure absetzte, wieder zusammengebracht hatte, concentrirte ich sie, konnte jedoch nur eine sehr geringe Menge Kamphersäure daraus gewinnen. Die concentrirte Flüssigkeit ist syrupartig und fällt, mit Ammoniak neutralisirt, die Bleisalze; destillirt liefert sie eine ölartige Flüssigkeit nebst wasserfreier Kamphersäure.

Die Analyse der Kamphersäure bestätigt also meine Theorie auf eine unverkennbare Weise, und dient überdiess noch zur Bekräftigung folgenden Grundsatzes: Sobald die Sauerstoffmenge, sei es im Radical oder ausserhalb desselben, so zunimmt, dass dieses dadurch gesäuert wird, so vermag er auch letzteres sich in 2, dann in 4 . . . u. s. w. zu theilen,

damit das Volumen des Radicals zum Volumen des überschüssigen Sauerstoffs in einem einfachen Verhältnisse verbleibe, ähnlich dem, das in den Säuren des Schwefels, des Stickstoffes u. s. w. vorhanden ist. Zerfiele der Kampher nicht, während er sich in Kamphersäure umgestaltet, so wäre die Formel dieser Säure $= C^{40}\ H^{28}\ O^{2} + O^{4}$.

Ich kenne vor der Hand keine Säure, welche 4 Atome Sauerstoff ausser dem Radical einschliesst.

Da ich nicht weiss, wenn ich mich mit der Pinin- und Sylvinsäure wieder werde beschäftigen können, so will ich unterdessen die Hypothesen anführen, zu denen mich meine Theorie in Rücksicht auf diese geführt hat.

Nach Rose haben einige ätherische Oele, das krystallisirte Elemiharz nebst der Pinin- und Sylvinsäure folgende Formeln:

$C^{80}\ H^{64}$ verschiedene ätherische Oele,
$C^{80}\ H^{64} + O^{2}$ neutrales Elemiharz,
$C^{80}\ H^{64} + O^{4}$ Pinin- und Sylvinsäure.

Diese Reihe ist nach der des Kampherstoffs gemodelt, und an sie schliessen sich auch dieselben Betrachtungen an. Das Elemiharz sollte eigentlich sauer sein; man kann es indessen wie den Kampher als ein Hydrat $= C^{80}\ H^{62}\ O + H^{2}\ O$ ansehen. Es ergiebt sich aber daraus sehr deutlich, dass, wenn die Pinin- und Sylvinsäure in dieselbe Reihe, wie das Elemiharz, gehören, sie auch nicht 64 Atome Wasserstoff, sondern höchstens 62 enthalten werden. Nicht im Geringsten von irgend einer hypothetischen Ansicht geleitet, hatte Liebig, der weder die Zusammensetzung des Radicals noch die des Elemiharzes damals kannte, vor Rose schon die Formel der Pinin- und Sylvinsäure $= C^{80}\ H^{60}\ O^{4}$ gefunden. Die Formel $C^{80}\ H^{60}\ O^{4} = C^{80}\ H^{60}\ O^{2} + O^{2}$ stimmt mit meiner Theorie sehr gut und zeigt, dass das Elemiharz (oder die isomerische Verbindung desselben) bei seiner Säuerung, so wie der Kampher, nicht allein seinen Wasserstoff, der als Wasser darin vorhanden war, sondern auch noch einen Theil des im Radical enthaltenen verloren hat.

Noch füge ich eine Tabelle bei, welche die Verbindungen

er einfachen Reihe $C^5 H^4$ darstellt, in denen auch die davon bgeleiteten Radicale noch durch die nebenstehende allgemeine 'ormel $C^5 (H, O, Ch \ldots)^4$ erscheinen können.

$C^{80} H^{64}$. Verschiedene ätherische Oele.

$C^{80} H^{62} + H^2 O$. Elemiharz, Euphorbium.

$C^{80} H^{60} O^2 + O^2$. Pinin- und Sylvinsäure.

$C^{40} H^{32}$. Terpenthinöl.

$C^{40} H^{32} + 4 H^2 O$. Terpenthinhydrat.

$C^{40} H^{32} + 6 H^2 O$. Desgleichen.

$C^{40} H^{32} + H^2 Cl^2$. Terpenthinhydrochlorat.

$C^{40} H^{30} O$. Kamphron.

$C^{40} H^{30} O + H^2 O$. Kampher.

$C^{40} H^{30} O + H^2 Cl^2$. Kampherhydrochlorat.

$C^{40} H^{30} O + Ac$. Kampher-Nitrat und Oxalat.

$C^{40} H^{30} O + H^2 O$. Karyophyllin.

$C^{40} H^{24} O^4$. Eugenin.

$C^{40} H^{24} O^4 + H^2 O$. Nelkenöl.

$C^{20} H^{16}$. Citronenöl und Kopaivaöl.

$C^{20} H^{16} + H^2 Cl^2$. Citronenöl u. Kopaivaöl-Hydrochlorat.

$C^{20} H^{14} O$. Radical des Kamphers (unbekannt).

$C^{20} H^{14} O + O^2$. Wasserfreie Kamphersäure.

$C^{20} H^{14} O + O^2 + H^2 O$. Kamphersäure-Hydrat.

Zur Bestätigung meiner Ideen will ich noch die neuerich von Pelouze bekannt gemachte Analyse des Glycerins ier anführen. Er fand für sie die Formel $C^{12} H^{14} O^5 +$ $H^2 O$, und $H^2 O$ kann sich davon unter mancherlei Umständen rennen. Da nun $C^{12} H^{14}$ ein Radical ist, so müssen auch die Aequivalente des Kohlenstoffs zur Summe der Aequivalente des auer- und Wasserstoffs in einem einfachen Verhältnisse steen. Setzt man hier H^{10} statt O^5, die man ursprünglich daon weggenommen denkt, so hat man als ursprüngliches Raical: $C^{12} : H^{24} :: 1 : 2$. Das Brom gieht mit dem Glycerin olgende Verbindung: $C^{12} H^{11} Br^3 O^5$.

Diese anscheinend etwas bizarre Formel gestaltet sich aber ehr einfach, denn $H^{11} Br^3 O^5$ repräsentiren H^{24}.

Durch meine Theorie gelangte ich dahin, solche Verbinungen als Basen vertretende anzunehmen, die nicht allein Kohlen- und Wasserstoff, wie man es bisher geglaubt hatte, ondern auch noch eine gewisse Menge Chlor und Sauerstoff, die

mit der Sättigungscapacität des Radicals in keinem Verhältnisse steht, enthalten; das Glycerin bestätigt diese Idee.

Endlich wage ich, nach Untersuchung verschiedener organischer Säuren, folgende Regel aufzustellen: Keine Säure kann so betrachtet werden, als sei sie aus Kohlenwasserstoff und Sauerstoff im Ueberschuss hervorgegangen; dieser Kohlenwasserstoff muss immer durch Substitution einen Theil seines Wasserstoffs verloren haben. Mehrere Säuren, wie die Pininsäure, Sylvinsäure, Kamphersäure, Aldehydsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Naphtalinsäure, Chlorophensäure, Stearinsäure, Margarinsäure, Benzoësäure u. s. w. bestätigen diess. Die Oenanth-Säure, deren Formel C^{28} H^{26} O^{2} ist, kann auch durch C^{28} H^{26} + O^{2} oder durch C^{28} H^{26} O + O dargestellt werden.

Die erste Formel ergiebt für das Radical das complicirte Verhältniss 14 zu 13; daher verwerfe ich es. Die zweite giebt ein Verhältniss wie 1 : 1; dieses nehme ich an, und damit findet sich die vorher erwähnte Regel bestätigt. Wenn meine Theorie falsch ist, so führte mich ein sonderbarer Zufall darauf; nimmt man im Glycerin ein Atom mehr oder weniger an, und in der Oenanth-Säure ein Atom Wasserstoff weniger, so fällt mein ganzes Gebäude unmittelbar in sich zusammen.

IV.

Ueber die Zusammensetzung der Kamphersäure und das Product ihrer Aetherbildung (Kampherweinsäure, Kampheräther, wasserfreie Kamphersäure).

Von

J. Malaguti.

(Aus den Ann. d. chim. Fevr. 1837.)

Die Uebereinstimmung in den Resultaten, welche Herr A. Laurent erhielt und den 26. Decbr. 1836 der Akademie der Wissenschaften mittheilte, und den meinigen über die Kamphersäure, welche ich der philomatischen Gesellschaft den 17. Decbr. 1836 mittheilte, scheint es überflüssig zu machen, dass ich heute noch über diesen Gegenstand mich ausspreche.

Da aber der wissenschaftliche Gesichtspunct, welcher Hrn. Laurent leitete, und die Mittel, deren er sich bediente, um sein Ziel zu erreichen, von denen verschieden waren, die ich gewählt habe, da ich ferner einige neue Thatsachen mitzutheilen habe, so halte ich meine Arbeit doch nicht für ganz überflüssig. Jedenfalls beweist sie, dass man auf entgegengesetztem Wege zur Ermittelung der Wahrheit gelangen kann.

Erster Theil.

Die Entdeckung des Kamphrons durch E. Frémy liess mich glauben, dass das Radical des Kamphers nicht Kamphogen (camphène) C_{40} H_{32}, sondern wahrscheinlich ein aus C_{40} H_{28} bestehendes Radical sei, und ich zweifelte, dass die Formel der Kamphersäure (C_{20} H_{15} O_5) richtig sei. Aus diesem Grunde unterwarf ich sie einer neuen Untersuchung.

Die Arbeiten von Bouillon-Lagrange, Brandes und Liebig über die Kamphersäure haben gezeigt, dass es nicht leicht sei, die Kamphersäure rein zu erhalten, diess bestimmte mich, die Aetherification der Säure als das Mittel zu wählen, um eine von jeder Einmengung freie Kamphersäure zu erhalten.

Ich verwandelte die krystallisirte Kamphersäure in Aether, indem ich in einer Retorte ein Gemenge von 10 Th. Kamphersäure, 20 Th. wasserfreiem Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure sieden liess. Nachdem die Hälfte der Masse überdestillirt war, cohobirte ich ein Mal und goss dann Wasser auf den Rückstand in der Retorte. Es bildete sich ein öliger Absatz, der nach Verlauf einiger Minuten die Consistenz eines dicken Syrups annahm. Dieser wurde wiederholt mit Wasser abgewaschen, da aber das Waschwasser immer eine saure Reaction behielt, so setzte ich etwas Kali hinzu, worauf aber der grösste Theil des Absatzes verschwand. Ich fügte noch mehr Kali hinzu, um zu sehen, ob das noch übrige eine gleiche Löslichkeit im Kali besitze. In der That löste sich alles auf. Durch Salzsäure wurde die syrupartige Substanz wieder ausgeschieden, sodann schnell gewaschen, in Alkohol gelöst und unter der Luftpumpe eingedampft, wo sie 15 Tage verblieb.

Da ich mich überzeugt hatte, dass die Substanz nur erst bei ziemlich hoher Temperatur Spuren von Zersetzung zeige

so erhitzte ich sie vor der Analyse eine halbe Stunde bis zu 130°, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen.

Die Analyse wurde mittelst Kupferoxyd im Liebig'schen Apparate angestellt.



Geht man von der angenommenen Formel der Kamphersäure $C_{20}\ H_{15}\ O_5$ aus, so lässt sich aus dieser Analyse keine Folgerung ziehen, ich suchte deshalb durch das Studium der Reactionen einige Aufklärung zu erhalten.

Eine Quantität der syrupartigen Substanz wurde in einer Glasretorte über der Spirituslampe erwärmt; sie wurde zuerst sehr flüssig, schwärzte sich dann, entwickelte Alkohol und kohlenhaltige Gase, destillirte und hinterliess ein wenig kohligen Rückstand. Die überdestillirte Substanz hatte die Consistenz von Spiessglanzbutter und ein krystallinisches Ansehen. Ich behandelte sie mit siedendem Alkohol. Beim Erkalten bekam ich sehr lange prismatische Krystalle, die ich durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol reinigte.

Die alkoholischen Mutterlaugen gaben beim Eindampfen von Neuem Krystalle, und beim Zusatz von Wasser lieferten sie einen öligen und flüssigen Absatz, der nach einiger Zeit etwas dick wurde. Ich liess diesen mit etwas Kali sieden, er wurde dadurch sehr flüssig, sehr beweglich, und nachdem er vom Wasser befreit und im luftleeren Raume getrocknet worden war, hatte er mehrere Charaktere der zusammengesetzten Aetherarten.

Die Wirkung der Wärme auf die analysirte syrupartige Substanz hatte also zwei Producte gegeben, von denen das eine fest und vollkommen krystallisirt, das andere flüssig und mit eigenthümlichen Charakteren begabt war. Folgendes ist die Analyse derselben:

0,323 Gr. der gepulverten Krystalle, die in einem Strome ockener Luft bei 100° getrocknet worden waren, gaben bei r Verbrennung mit Kupferoxyd:

Kohlensäure	0,770
Wasser	0,230

ler:

Kohlenstoff	66,24
Wasserstoff	7,96
Sauerstoff	25,86

n Verhältniss, welches der Formel $C_{20}\ H_{14}\ O_3$ entspricht.

0,319 Gr. ölige Substanz gaben:

Kohlensäure	0,750
Wasser	0,271

ler:

Kohlenstoff	65,88
Wasserstoff	9,43
Sauerstoff	24,69

tsprechend der Formel: $C_7\ H_6\ O$.

Von allen diesen Analysen entspricht nur die der krystalirten Substanz einigermaassen der Formel der Kamphersäure.

Da aber das geringe Vertrauen, welches ich zu der Forl hatte, die man für die Kamphersäure aufgestellt hat, das incip meiner Arbeit war, so erlaubte ich mir die Annahme, ss $C_{20}\ H_{14}\ O_3$ die wahre Kamphersäure sei, und mittelst eser Hypothese suchte ich die anderen Analysen zu interetiren.

So fand ich, dass das atomistische Verhältniss ($C_6\ H_5\ O$) s unmittelbaren Products der Aetherification der gewöhnlichen mphersäure werden könne: $C_{48}\ H_{40}\ O_8 = 2\,C_{20}\ H_{14}\ O_3$ $C_8\ H_{10}\ O + H_2\ O$, das heisst, eine freie Weinsäure oder mpherweinsäure, bestehend aus 2 Atomen Kamphersäure $_{20}\ H_{14}\ O_3$), einem Atom Aether ($C_8\ H_{10}\ O$) und einem om Wasser ($H_2\ O$).

Ich sahe ferner, dass das Verhältniss $C_7\ H_6\ O$, welches Analyse der öligen Substanz gegeben hatte, die bei der stillation der muthmasslichen Kampherweinsäure erhalten worn war, werden konnte: $C_{28}\ H_{24}\ O_4 = C_{20}\ H_{14}\ O_3 +$ $H_{10}\ O$, d. h. 1 At. Kamphersäure ($C_{20}\ H_{14}\ O_3$) und 1 At. ther ($C_8\ H_{10}\ O$).

Hieraus folgt, dass die syrupartige Substanz, welche mittelbar bei der Aetherification der gewöhnlichen Kamphers erhalten wird, eine Weinsäure ist, die durch die Einwirl der Wärme sich zersetzt in Kampheräther und in Kamphersä deren auffallende Verschiedenheit von der gewöhnlichen K phersäure von einer Ursache abhängt, die nur durch die A lyse dieser Säure im möglichst reinen Zustande ermittelt w den kann.

Die gewöhnliche Kamphersäure, welche ich der Ana unterworfen habe, war durch Sieden von Kampher mit Sa tersäure bereitet worden, so lange sich salpetrige Säure wickelte. Das Product war vier Mal mit Wasser umkrys sirt worden. Ihre Auflösung zeigte beim Sieden nicht den ringsten Kamphergeruch.

1) Substanz 311.

Kohlensäure 677, Wasser 235 = Kohlenst. 60,20, Wasserst. 8,00, Sauerstoff 31,80 — 100,00

2) Substanz 411.

Kohlensäure 898, Wasser 294 = Kohlenst. 60,41, Wasserst. 7,94, Sauerstoff 31,65 — 100,00

$= C_{20}H_{16}O_4 =$ Berechnu[ng] Kohlenst. … Wasserst. … Sauerstoff … — 10[0,00]

Diese Analyse beweist, dass die gewöhnliche Kampl säure die Elemente von 1 At. Wasser mehr enthält, als krystallisirte Substanz, welche ich für die wahre Kamphers gehalten hatte, und die nun nach allen Thatsachen als wasserfreie Kamphersäure betrachtet werden muss.

Verlassen wir die durch den Gang der Untersuchung anlasste Ordnung, um die durch das Endresultat vorgescl bene zu befolgen, so haben wir:

Gewöhnliche Kamphersäure	$C_{20}\,H_{14}\,O_3 + H_2\,O$
Wasserfreie Kamphersäure	$C_{20}\,H_{14}\,O_3$
Freie Kampherweinsäure	$2\,C_{20}\,H_{14}\,O_3 + C_8\,H_{10}\,O +$ I
Kampheräther	$C_{20}\,H_{14}\,O_3 + C_8\,H_{10}\,O.$

Die vier Körper, deren Formel ich blos durch die mentaranalyse bestimmt hatte, mussten noch auf andere W untersucht werden, um zu erfahren, ob diese Formeln rati

sind. Ich habe diese Untersuchung vorzüglich in der Absicht veranstaltet, um genau die Zusammensetzung und Formel der Kamphersäure zu ermitteln.

Zweiter Theil.

Wasserhaltige Kamphersäure.

Ich brauche die physikalischen und chemischen Eigenschaften der wasserhaltigen Kamphersäure nicht zu beschreiben, da sie schon sorgfältig untersucht und beschrieben sind, ich will blos die Formel der Säure mit Genauigkeit feststellen.

Die Analyse des Kampheräthers reicht, meines Erachtens, hin, um diese Formel zu bestimmen, und wir haben gesehen, wie diese repräsentirt werden kann. Wir werden nun sehen, ob auch andere Salze, wie das kamphersaure Ammoniak und das kamphersaure Kupferoxyd, das Resultat der Analyse des Kampheräthers bestätigen. Ich habe die Analyse des kamphersauren Silbers deshalb nicht vorgezogen, weil dieses Salz etwas löslich in Wasser ist und man beim Auswaschen den grössten Theil desselben verliert.

Da es mir bei anderen Gelegenheiten gelang, neutrale Ammoniaksalze dadurch zu bereiten, dass ich Krystalle von doppeltkohlensaurem Ammoniak in die siedende Lösung einer gegebenen Säure brachte, so suchte ich auch das neutrale kamphersaure Ammoniak auf diesem Wege zu bereiten, aber ich erhielt nur ein anderthalbsaures Salz mit 6 At. Wasser, von denen $4\frac{1}{2}$ durch einen Strom trockner Luft bei 100° ausgetrieben worden. Dieses Salz bildete kleine weisse Prismen, die sehr sauer reagiren, einen schwach säuerlichen Geschmack besitzen, bei einigen Graden über 100° schmelzen und leicht in kaltem Wasser löslich sind. Die Lösung wird von salpetersaurem Silber, essigsaurem Blei und schwefelsaurem Kupfer gefällt.

1,200 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes reducirten sich auf 0,971 Gr., als sie einem Strome trockner 100° warmer Luft ausgesetzt worden waren, was einen Verlust von 19 p. C. giebt.

0,481 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd Kohlensäure 0,932, Wasser 0,389.

0,821 Grm. desselben Salzes bei 100° getrocknet gaben 58 C. C. Stickstoff, welche sich nach angebrachten Correctionen auf 55,067 C. C. reducirten = 0,0698, woraus sich ergiebt:

				Berechnet:	Gefunden:
C_{30}	1146,56	=	Kohlenstoff	54,31	53,57
H_{30}	187,19	=	Wasserstoff	8,86	8,97
Az_2	177,03	=	Stickstoff	8,38	8,51
O_6	600,00	=	Sauerstoff	28,45	28,95
	2110,79			100,00	100,00

$$Az_2 H_6 + 1\frac{1}{2} C_{20} H_{14} O_3 + 1\frac{1}{2} H_2 O,$$

oder wenn man den Verlust von 19 Th. Wasser auf 100 des Salzes berechnet,

$$Az_2 H_6 + 1\frac{1}{2} C_{20} H_{14} O_3 + 6 H_2 O.$$

Auf folgende Weise konnte ich neutrales kamphersaures Ammoniak bereiten. Ich setzte 0,561 Gr. wasserhaltige Kamphersäure einem Strome von trocknem Ammoniakgas aus; die Masse erhitzte sich und nach Verlauf von 2 Stunden wog sie 0,677 Gr. Ich setzte den Apparat sodann einer Temperatur von 100° aus und liess trockne Luft hindurchstreichen, um das unverbundene Ammoniak auszutreiben. Das Gewicht des Salzes blieb dabei unveränderlich 0,657 oder:

		Gefunden:	Berechnet:		
Kamphersäurehydrat	0,561	100,00	1 At.	100,00	1264,20
Ammoniak	0,096	17,00	1 At.	16,97	214,47.

Dieses Salz, welches das neutrale kamphersaure Ammoniak ($H_6 Az_2 + C_{20} H_{14} O_3 + H_2 O$) darstellt, ist sehr löslich in Wasser, die Auflösung besitzt eine schwach saure Reaction, ist aber geruch- und geschmacklos. Die Silber-, Kupfer- und Bleisalze zersetzen es und geben Niederschläge von kamphersauren Metallsalzen.

Das kamphersaure Kupferoxyd, welches durch Eintröpfeln einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in die Lösung des neutralen kamphersauren Ammoniaks entstanden war, gab, nachdem es bei 100° getrocknet worden war, bei der Verbrennung einen Rückstand von 0,181 Gr. auf 0,603, was entspricht:

	Gefunden:	Berechnet:		
Wasserfreie Säure	100,00	1 At.	100,00	1151,72
Kupferoxyd	42,89	1 At.	43,03	495,69.

Die Menge Ammoniak, welche das Kamphersäurehydrat [ab]sorbirte, und das Gewicht des Rückstandes von der Ver[br]ennung des kamphersauren Kupferoxyds stimmen so mit der [A]nalyse des Aethers überein, dass ich die Formel der wasser[ha]ltigen Kamphersäure für vollkommen festgestellt halte.

$$\left.\begin{array}{lr} C_{20} & 764{,}37 \\ H_{16} & 99{,}83 \\ O_4 & 400{,}00 \\ \hline & 1264{,}20 \end{array}\right\} C_{20}\ H_{14}\ O_3 + H_2\ O.$$

Diese Formel giebt auf 100 Theile:

		Mittel aus den Versuchen:
Kohlenstoff	60,46	60,30
Wasserstoff	7,89	7,97
Sauerstoff	31,65	31,73
	100,00	100,00.

Wasserfreie Kamphersäure.

Man erhält die Kamphersäure durch Destillation der Kam[p]herweinsäure; sie bildet schöne Prismen ohne saure Reaction, [d]ie anfangs geschmacklos sind, aber nach einiger Zeit im [S]chlunde reizen. Sie ist sehr wenig in kaltem, aber etwas [m]ehr in siedendem Wasser löslich und fällt daraus in Gestalt [kl]einer wasserfreier Prismen nieder. Kalter Alkohol löst mehr [da]von auf als Wasser, siedender Alkohol löst sie in beträcht[li]cher Menge auf und lässt sie beim Erkalten in sehr langen [K]rystallen anschiessen. Kalter Aether löst sie noch reichlicher [al]s Alkohol auf; bei + 130° beginnt sie in schönen weissen [N]adeln zu sublimiren; bei 217° schmilzt sie zu einer farblosen [F]lüssigkeit; über + 270° siedet sie und destillirt ohne Rück[st]and über. Das specifische Gewicht der wasserfreien Kam[p]hersäure ist 1,194 bei 20,5°. In einem Agat- oder Glas[m]örser gerieben, wird sie wie ein Harz elektrisch; bei zwei[st]ündigem Sieden mit Wasser nimmt sie kein gebundenes Was[se]r auf. Die Auflösung der wasserfreien Kamphersäure wird [v]on neutralem essigsaurem Blei nicht gefällt, während das Hy[d]rat reichlichen Niederschlag damit giebt. Durch die verei[ni]gte Wirkung einer starken Säure und des Alkohols wird sie [z]ur Aetherbildung bestimmt, wie die wasserhaltige Säure. Ei-

nem Strome von trocknem Ammoniak ausgesetzt, zeigt keine Reaction, und es findet keine Absorption Statt. Erl man bis zum Siedpuncte der Säure, so sieht man eine schw gelbliche Flüssigkeit destilliren, die zur durchsichtigen, le im Wasser und noch mehr im Alkohol löslichen Masse erst Da diese Substanz aber bei längerem Sieden mit Kali Ammoniak entbindet, so habe ich es für überflüssig geha in derselben ein Amid zu suchen, und sie nicht weiter un sucht. Hat sich die wasserfreie Kamphersäure einmal mit sen verbunden, so kann sie nur im wasserhaltigen Zust wieder davon abgeschieden werden *), allein die Salze, che sie mit den Basen bildet, sind nicht immer identisch denen der wasserhaltigen Säure. Das kamphersaure Kali mit wasserfreier Säure bereitet, hat alle Charaktere der wöhnlichen löslichen kamphersauren Salze, aber es krystal in breiten perlmutterglänzenden Blättchen, während das wasserhaltiger Säure bereitete Kalisalz in kleinen zu Gru vereinigten Nadeln anschiesst. Besonders das Ammoniak bietet so auffallende Eigenthümlichkeiten dar, dass man ann men muss, die wasserfreie Kamphersäure gehe einen beson Verbindungszustand mit den Basen ein, wodurch sie sich der wasserhaltigen Säure unterscheide.

Ich habe oben gezeigt, dass das Salz, welches man d Einbringen von kohlensaurem Ammoniak in eine siedende A lösung von Kamphersäurehydrat erhält, ein anderthalbsa Salz sei mit 6 Atomen Wasser, und dass es die Auflösun des Silbers, Kupfers und Bleies zersetze. Das Salz welches man auf gleiche Weise mit der wasserfreien S erhält, ist ein neutrales Salz mit 1 At. Wasser, welches n die Eigenschaft hat, jene Metallsalze zu zersetzen. Die A lösung dieses Salzes wird bei langsamer Verdampfung syr artig und erstarrt nach einigen Tagen zu einer weissen kr tallinischen Masse. Dieses Salz hat einen schwach sau bittern, sehr vorübergehenden Geschmack und schmilzt bei 1(Man kann dasselbe Salz durch Anwendung von kaustisc

*) Die untersuchten Salze sind das kamphersaure Kali, Ku Silber und Blei mit wasserfreier Säure bereitet, ich kann aber behaupten, dass es bei allen Salzen Statt finde, denn das Ammon salz macht eine Ausnahme.

mmoniak statt des kohlensauren erhalten. Zersetzt man es ırch eine Säure, so erhält man keineswegs wasserhaltige amphersäure im pulverigen Zustande, oder in kleinen Krys- llen, wie bei den anderen Salzen der wasserfreien Säure, ndern man bekommt eine klebrige zähe Substanz, die nach erlauf einiger Zeit erhärtet, sich leicht in Alkohol auflöst, einen der Charaktere der wasserhaltigen Kamphersäure zeigt ıd nur das mit der wasserfreien Kamphersäure gemein hat, ıss sie vom essigsauren Blei nicht gefällt wird; es ist diess elleicht ein saures kamphersaures Salz.

Man kann sich leicht erklären, warum die Lösung der asserfreien Kamphersäure nicht vom essigsauren Blei gefällt ird, während das Hydrat eine reichliche Fällung giebt. Nimmt an nämlich an, dass das Wasser des Hydrats dem essigsau- n Blei gegenüber die Rolle einer Base spielt, und die Zer- tzung dieses Salzes durch das Hydrat der Säure nur das esultat einer Wechselzersetzung ist, so sieht man leicht, wes- lb die wasserfreie Säure das essigsaure Blei nicht zu zer- tzen vermag. Allein diese Erklärung, obwohl sie für die asserfreie Säure auszureichen scheint, ist keineswegs an- endbar auf das mit wasserfreier Säure bereitete kamphersaure mmoniak, denn in diesem Falle sind alle Bedingungen für ne Wechselzersetzung gegeben, und dennoch erfolgt diese cht.

0,370 Gr. kamphersaures Ammoniak mit wasserfreier Säure reitet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

Kohlensäure	0,681
Wasser	0,304.

0,461 Gr. gaben 46,5 C. C. Stickstoff, welche sich nach nbringung aller Correctionen auf 44 reducirten. Diess giebt:

	Gefunden:		Berechnet:	
ohlenstoff	50,89	C_{20}	764,37	51,67
Vasserstoff	9,12	H_{22}	137,27	9,28
ickstoff	12,14	Az_2	177,03	11,97
uerstoff	27,85	O_4	400,00	27,08
	100,00		1478,67	100,00

$= H_6\,Az_2 + C_{20}\,H_{14}\,O_3 + H_2\,O.$

Das kamphersaure Kupferoxyd durch Eintröpfeln von schwe- lsaurem Kupferoxyd in eine Auflösung von kamphersaurem

Kali mit wasserfreier Säure bereitet und bei 100° getro
hinterliess bei der Verbrennung einen Rückstand von 30,1

		Gefunden:		Berec
Substanz 0,481	= Säure	0,336 = 1148,67	= 1 At.	= 115
Rückstand 0,145	= Basis	0,145 = 495,69	= 1 At.	= 49

Diese Versuche beweisen die Gleichheit des Atomge der wasserfreien Kamphersäure und der wasserhaltigen ren Salzen. Also

			Gefunden:	Berechnet:	
C_{20}	764,37	= Kohlenstoff	66,36	66,24	$= C_{20}\ H_{14}\ O$
H_{14}	87,35	= Wasserstoff	7,58	7,90	
O_3	300,00	= Sauerstoff	26,06	25,86	
	1151,72		100,00	100,00	

Ihre Sättigungscapacität ist 8686, d. i. $\frac{1}{3}$ ihres S stoffgehaltes.

Kampherweinsäure.

Die Kampherweinsäure ist das unmittelbare Produc Aetherification der wasserfreien oder wasserhaltigen Kam säure. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie Syrupsconsi sie ist durchsichtig, farblos, hat einen schwachen eigen lichen Geruch, einen bittern, sehr unangenehmen und sauren Geschmack, ist sehr wenig löslich in Alkohol und ther, siedet bei 196°, allein das Sieden hört sehr bal denn die Substanz beginnt sich zu zersetzen und der S punct erhöht sich; ihre Dichte ist 1,095 bei 20,6°, sie is lich in den Alkalien und wird daraus durch Säuren w gefällt. Lässt man die Auflösung eines kampherweins Alkalis einige Zeit sieden, so tritt Zersetzung ein, es sich kamphersaures Salz und Kampheräther wird frei. I muspapier wird nur erst nach einiger Zeit von der Säur röthet. Wasser zersetzt die Säure bei langer Einwirkung fortgesetztem Sieden in wasserfreie Kamphersäure und I pheräther. Der trocknen Destillation unterworfen, gieb wasserfreie Kamphersäure, Kampheräther, Wasser und kleine Menge Alkohol und kohlenhaltige Gase. Ich kenne andere Weinsäure, welche bei der trocknen Destillation Reihe von Producten gäbe, die durch ihre Zusammense direct die Zusammensetzung des Körpers beweisen, aus chem sie entspringen.

Die weingeistige Auflösung der Kampherweinsäure wird eichlich vom neutralen essigsauren Bleioxyd gefällt. Die Kamherweinsäure verbindet sich mit den Basen und bildet lösliche der unlösliche Salze, je nach der Natur der Basen. Kamherweinsaurer Baryt, Strontian, Magnesia und Mangan sind öslich; kampherweinsaure Thonerde, Eisenoxyd, Zink, Blei, upfer, Silber und Quecksilber sind unlöslich oder schwer löslich. Das kampherweinsaure Kupferoxyd, welches man durch oppelte Zersetzung erhält, indem man schwefelsaures Kupfer n kamphersaures Ammoniak bringt, ist ein anderthalbbasisches alz mit 4 At. Wasser; das kampherweinsaure Silber auf gleihe Weise bereitet, ist ein neutrales wasserfreies Salz. Da h aus der Analyse dieses Salzes das Atomgewicht der Kamherweinsäure bestimmt habe, so will ich über die Bereitung esselben das Nähere angeben.

Das kampherweinsaure Ammoniak wurde durch Eingiessen n flüssigem Ammoniak in eine weingeistige Auflösung von ampherweinsäure, so dass die Säure im Ueberschusse blieb, reitet. Um es von überschüssiger Säure zu befreien, wurde asser auf die Masse gegossen, welches die unverbundene äure in der Form eines dicken Oeles fällte.

Diese abfiltrirte Auflösung von kamphersaurem Ammoniak ar klar, ohne Ammoniakgeruch und hatte eine alkalische Retion. In diese Auflösung wurde nun allmählig neutrales lpetersaures Silberoxyd eingetröpfelt und beständig umgerührt, n das kampherweinsaure Silberoxyd, das wie die aus conntrirter Auflösung gefällte Thonerde gallertartig und krümlig t, so viel als möglich zu zertheilen. Das an der Luft geocknete kampherweinsaure Silberoxyd verändert bei 100° sein ewicht nicht, in einem Schälchen erhitzt, schwärzt es sich, hmilzt und verbreitet einen Rauch von sehr angenehmem eruche.

0,890 Gr. kampherweinsaures Silberoxyd hinterliessen bei r Verbrennung 0,284 Gr. metallisches Silber oder 0,306 Silroxyd, woraus sich ergiebt:

Säure	584	100,00	2770,77
Basis	306	52,39	1451,60.

1,150 Grm. kampherweinsaures Silberoxyd gaben bei der erbrennung mit Kupferoxyd:

Kohlensäure	0,943
Wasser	0,307.

entsprechend:

	Gefunden:			Berechnet:
Kohlenstoff	66,00	$= C_{48}$	1834,48	66,18
Wasserstoff	8,62	$= H_{38}$	237,11	8,55
Sauerstoff	25,38	$= O_7$	700,00	25,27
	100,00		2771,59	100,00.

Das gefundene Atom ist also = 2770,77 und das berechnete 2771,59, folglich ist die empirische Formel der Kampherweinsäure = $C_{48} H_{38} O_7$.

Berücksichtigt man das Verhalten der Kampherweinsäure zu den Alkalien oder zu Wasser, oder ihr Verhalten in der Wärme, so muss die empirische Formel in die rationelle $2 C_{20} H_{14} O_3 + C_8 H_{10} O$ umgesetzt werden, welche die wasserfreie Kampherweinsäure repräsentirt. Endlich ist die Sättigungscapacität der Kampherweinsäure, der empirischen Formel zufolge, 361 oder $1/7$ ihres Sauerstoffgehaltes.

Kampheräther.

Der Kampheräther ist eins der Producte der Destillation der Kampherweinsäure. Man erhält ihn, wenn man Wasser in die alkoholischen Mutterlaugen giesst, aus welchen die Kampherweinsäure gefällt worden ist. Um ihn rein zu erhalten, muss man ihn mit alkalisirtem Wasser einige Zeit sieden lassen, mit Wasser waschen und im luftleeren Raume trocknen. Der unter diesen Vorsichtsmaassregeln bereitete Kampheräther ist flüssig, hat ölartige Consistenz, eine blassgelbe Farbe, einen bittern, sehr unangenehmen Geschmack und einen starken Geruch, der erträglich ist, wenn man die Substanz in Masse riecht, aber sehr widrig und fast unerträglich wird, wenn man sie auf Papier bringt. Sein specifisches Gewicht ist bei + 16° = 1,029, er siedet zwischen + 285 bis 287, einige Grade darüber zersetzt er sich, bräunt sich und lässt einen schwarzen Rückstand; aber das Product der Destillation ist, nachdem man es ausgewaschen hat, sehr rein. Bei gewöhnlicher Temperatur entzündet er sich nicht, wenn man ihn einem brennenden Körper nähert, aber bei höherer Temperatur entzündet er sich und brennt mit einer weissen ruhigen Flamme, welche

einen dicken schwarzen Rauch ausstösst, und hinterlässt keinen Rückstand; er ist löslich im Alkohol und Aether, unlöslich im Wasser und vollkommen neutral; nur erst nach langem Sieden mit Kali zersetzt er sich wie die übrigen zusammengesetzten Aetherarten, aber sehr langsam.

Jod löst sich in der Kälte im Kampheräther auf, es verflüchtigt sich daraus zum Theil bei gelinder Wärme, aber ein anderer Theil bleibt mit dem Aether verbunden, und nichts vermag ihn daraus abzuscheiden, ohne den Aether zu zersetzen.

Brom dagegen, obwohl es sich im Kampheräther auflöst, lässt sich vollkommen durch die Wärme daraus vertreiben, und der Aether bleibt mit allen seinen Eigenschaften zurück.

Das trockne Chlor zersetzt den Kampheräther, indem sich Salzsäure und Essigsäure entbinden; der Rückstand ist neutral, farblos, hat eine klebrige Beschaffenheit und ist nicht flüchtig. Ich werde auf diese Substanz bei Gelegenheit der Mittheilung meiner Arbeit über die Wirkung des Chlors auf einige neue Aetherarten zurückkommen.

Bei längerer Einwirkung des trocknen Ammoniaks auf den Kampheräther habe ich keine Erscheinungen wahrgenommen.

Die Schwefelsäure löst den Kampheräther in der Kälte ohne Zersetzung auf, und man kann ihn wieder abscheiden, wenn man die Auflösung in Wasser giesst; in der Wärme zersetzt sie ihn ohne Bildung von schwefliger Säure und ohne Abscheidung von Kohle. Giesst man die siedende Lösung in Wasser, so sieht man keine Spur von Aether wiedererscheinen, und es zeigt sich ein Geruch, der an Lavendel erinnert.

Salzsäure und Salpetersäure äussern keine Wirkung auf den Kampheräther, weder in der Kälte noch in der Wärme.

Die Zersetzbarkeit des Aethers bei wenigen Graden über seinem Siedepunct macht es unmöglich, das specifische Gewicht seines Dampfes zu bestimmen. Sein Verhalten zu Kali und seine Elementarzusammensetzung beweisen, dass er wirklich ein zusammengesetzter Aether ist, dessen rationelle Formel $C_{20}H_{14}O_3 + C_8H_{10}O$ sein muss. Diess giebt in 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff	66,06	65,88
Wasserstoff	9,24	9,43
Sauerstoff	24,70	24,79
	100,00	100,00.

Diese Versuche beweisen:

1) Dass die der Kamphersäure bisher zugeschriebene sammensetzung ungenau war, und dass die wahre mel derselben in ihren Verbindungen $C_{20}\ H_{14}\ O_3$ nicht $C_{20}\ H_{15}\ O_5$ ist.

2) Dass die Kamphersäure im freien Zustande theils selbe Formel beibehalten kann, in welchem Fall wasserfreie Säure ist, theils aber ein Atom W mehr enthalten kann, in welchem Falle sie Kamp säurehydrat $C_{20}\ H_{14}\ O_3 + H_2\ O$ darstellt.

3) Dass die wasserfreie Kamphersäure in einigen Ve dungen eigenthümliche Charaktere zeigt, welche e ben, sie von der gleichfalls gebundenen wasserf Säure zu unterscheiden.

4) Dass diese beiden Säuren die saure Aetherbildung d die nämlichen Mittel erleiden, welche im Allgem zur Aetherification der übrigen organischen Säuren di

5) Dass die Kampherweinsäure der Destillation unterwo wasserfreie Kamphersäure, Kampheräther und W liefert, Producte, deren Zusammensetzung direct di Säure ausdrückt, aus welcher sie entstanden sind, Resultat, welches bis jetzt bei der Zersetzung der kannten Weinsäuren durch die Wärme ohne Beispie

---

Nachschrift.

Bei Mittheilung von vorstehender Arbeit Malaguti's merkt Herr Prof. Liebig (Ann. d. Pharm. 22. 51), das die Analyse der Kamphersäure wiederholt, und ganz gle Resultate, wie Malaguti, erhalten habe. Die Veranlass zu der Unrichtigkeit seiner früheren Analyse lag in der da ligen unvollkommenen Methode der organischen Analyse.

d. H.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber brasilianisches Palladgold und dessen Ausbringen und Scheidung.*

(Mittheilung des Herrn P. N. Johnson, nebst Bemerkungen von W. A. Lampadius.)

Vor einiger Zeit erhielt ich durch die Güte meines verehrten Freundes, Herrn Percival Norton Johnson in London, Mitgliede der geologischen Gesellschaft daselbst u. s. w., folgende Mineralien und Kunstproducte zur Completirung der Sammlung der Hüttenproducte im Königlichen Laboratorio der Bergakademie, signirt:

a) Zacotinga, Iron Ore, in which the Palladium-Gold is found. Eisenerz, in welchem das Palladgold (in Brasilien) gefunden wird.

b) Brasilian Gold Ore with Palladium. Brasilianisches palladhaltiges Gold.

c) Double Salts of Palladium. Palladdoppelsalz.

d) Metallic Palladium, produced from the double Salt. Palladmetall, aus dem Doppelsalz dargestellt.

Diese Mineralsubstanzen waren in gut verstöpselten Gläsern eingeschlossen und zeigten folgendes äussere Verhalten:

a) *Zacotinga* erschien von schwärzlicher Farbe, halb metallisch glänzend, in kleinen Blättchen, dem zertheilten Eisenglanz ähnlich; war dem Magnet nicht folgsam und gab bei dem Aufreiben ein völlig eisenrothes Pulver. Weder durch das Auge noch durch die Loupe waren

Goldkörner in demselben wahrzunehmen, wohl aber erkannte man durch letztere noch deutlicher den äussern Habitus des *Eisenglanzes* und eingemengte Quarzkörnchen.

b) *Palladhaltiges Gold* erschien theils pulverig, theils in rundlichen Körnern von dunkelbrauner Farbe. In dem Pulver liessen sich einige Stückchen von dunkelfarbigem metallischem Golde wahrnehmen. Die rundlichen Körner liessen sich zwischen den Fingern zerdrücken und enthielten mehr Goldtheilchen in kleinen Blättchen und etwas abgerundeten Körnern. Aufgerieben und mit Salzsäure digerirt, bildete sich eine dunkelbraune Solution, und das Gold wurde nun deutlich ohne Umhüllung mit braunem Pulver von der Farbe des 20- bis 21karätigen Goldes dargestellt. Es liess sich dieses Gold auf dem Ambos ziemlich aushämmern, wurde aber nach und nach rissig.

c) *Palladdoppelsalz* zeigte sich als ein schön lichtcitrongelbes Pulver, und durch die Loupe erschien es wenig körnig krystallinisch. (Ich hielt dasselbe für Cyanpallad, man wird aber weiter unten finden, dass ich im Irrthum war.)

d) Das Glas mit einem Stück *Palladblech* enthielt zugleich eine Quantität einer *grünen* zusammengesinterten Masse, fast von der Farbe des mineralischen Chamäleons *). Das Palladblech erschien nahe an silberweiss, wie etwa 13löthiges Silber. Die grüne Masse war im Wasser unlöslich, wurde durch Glühen dunkelgrauschwarz und verhielt sich wie Palladschwamm.

Da mir nun die vorgenannten Substanzen ohne weitere Beschreibung ihres Vorkommens und ihrer Zubereitung durch Herrn Johnson übersendet wurden, so ersuchte ich denselben, mir deshalb einige Auskunft zu geben, und mir zu erlauben, im Falle die Darstellungsart des Pallads kein Geheimniss sei, zur öffentlichen Belehrung von seinen Mittheilungen Gebrauch machen zu dürfen. Ich erhielt darauf unter dem 21. Juli die erbetenen Nachrichten, stellte vermöge derselben noch einige Versuche mit den Erzen und Producten an, deren Re-

*) Es wurde (s. weiter unten) als Chlorpalladium erkannt.

sultate ich in Anmerkungen Herrn Johnson's Mittheilungen hinzufügen will, und so wird das Ganze hoffentlich als ein Beitrag zur chemischen Geschichte des Palladiums — mit dankbarer Anerkennung des Verdienstes, welches sich Herr Johnson durch diese neue Bearbeitungsart des Palladgoldes erworben hat — willkommen sein.

Mittheilungen über das brasilianische Palladgold nach Herrn Johnson.

Das palladhaltige Gold wird in der Grube *Gorgo Soco* in Brasilien durch das Verwaschen des Erzes, *Zacotinga* *) genannt, gewonnen. Das Zacotinga bildet ein ausgedehntes Eisensteinlager, in welchem das palladhaltige Gold nesterweise vorkommt, und enthält Glimmer, Manganerz und Quarz eingemengt. Im Durchschnitt sind seit den letzten 10 Jahren jährlich 2500 Pfund Gold ausgebracht worden. Der Gehalt des aus dem Zacotinga ausgewaschenen Goldes ist 4 p. C. oder 9 Pfenniggewicht, in einem Pfunde = 240 Pfenniggewicht. Ich glaube — sagt Hr. Johnson — dass das Pallad theils gediegen in Verbindung mit Gold, theils als *Oxyd* **) in dem

*) Durch verschiedene qualitativ analytische Proben erkannte ich das übersendete Zacotinga als vorwaltend Eisenglanz enthaltend. Die gewöhnliche Goldprobe gab mir im Probircentner nur 1,07 Quentchen eines nicht ganz reinen Goldes, und durch Behandlung des Fossils mit Salpetersalzsäure konnte ich durch Cyanquecksilber nur eine unbedeutende Spur Pallad in demselben finden.

Die Eisenprobe gab ein Roheisenkorn von 60,3 Pfund auf den 100pfündigen Centner. Diesemnach war das übersendete Zacotinga ein solches, aus welchem das Palladgold bereits ausgewaschen worden war. Der Goldgehalt desselben zeigte sich mithin so geringe, dass man kaum bei einer Verschmelzung dieses Rückstandes mit Blei auf die Kosten kommen würde. L.

**) Diese Angabe Hrn. Johnson's schien mir so interessant, dass ich sogleich eine Untersuchung in diesem Bezuge vornahm. Schon war es mir aufgefallen, dass sich das Palladgold durch Hülfe der Salzsäure von dem braunen Pulver befreien liess. Ich hielt indessen die das gediegene Gold umgebende Masse für ochrigen Brauneisenstein. Folgende Prüfung aber belehrte mich eines Andern: Ich zerrieb 100 Gran der Erzkörner und übergoss dieselben mit 1000 Gran starker Salzsäure, setzte darauf den Kolben mit seinem Gehalte zur Digestion in das Sandbad. Bei dieser Digestion fand

ausgewaschenen Erze vorkommt. Man wird dieses finden, wenn man etwas von dem Erze mit *Salzsäure* digerirt, wobei man sehen wird, dass sich salzsaures Palladoxyd (Chlorpallad) bildet.

Bis auf die letztverflossenen 4 Jahre wurde das Pallad nicht aus dem brasilianischen Golde geschieden, aber seit dieser Zeit gab Herr Johnson, welcher mit dem verstorbenen Wollaston viel über das Pallad gearbeitet hatte, für die Besitzer der genannten Goldgrube eine Scheidungsmethode, durch welche das Gold rein dargestellt und das geschiedene Pallad zu manchem Gebrauch mehr eingeführt wurde, ein.

Dieser Scheidungs- und Reinigungsprocess nun ist folgender:

Man nimmt auf jedes Pfund ausgewaschenes Palladgold $2\frac{1}{2}$ Pfund Silber und schmelzt das Gemenge mit einer kleinen Menge Salpeter und Borax ein. Die Schlacke nimmt Eisenoxyd, einige erdige Theile, so wie etwas Kupfer und Osmium *),

keine Entbindung von Wasserstoffgas Statt. Die entstehende braune Solution wurde mit Wasser verdünnt, und filtrirt. Es blieben dabei 40,7 metallisches Palladgold und sehr wenig von dem braunen Pulver zurück. Cyanquecksilber gab in der filtrirten Solution einen reichlichen, aber — wegen des starken Eisengehaltes — blauen Niederschlag, und Aetzammoniak einen gelben, der sich aber zum Theil im Ueberschusse von Aetzammoniak wieder auflöste. Als nun nach erfolgter Filtration das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt wurde, gab Cyanquecksilber sogleich einen reichlichen Niederschlag von Cyanpallad. Als ich in einen andern Theil der zuerst filtrirten salzsauren Solution Zinkmetall brachte, schlug sich Pallad in schwarzen Flocken nieder. Der Niederschlag löst sich in Salpetersäure auf, und die Auflösung gab mit Cyanquecksilber einen reichlichen Niederschlag von gelbem voluminösem Cyanpallad. Es ist mithin keinem Zweifel unterworfen, dass das aus Zacotinga durch Verwaschen erhaltene Palladgold ein Gemenge aus *gediegenem Palladgold* und *eisenreichem Palladoxydat* (wahrscheinlich Oxyd) ist, und wir haben hier als etwas Neues das erste Vorkommen eines der mit dem Platin verwandten Metalle im oxydirten Zustande. Ueber die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile dieses eisenhaltigen Oxydats werde ich nächstens noch eine Zergliederung anstellen. L.

*) Diese hier erwähnte Spur von Osm, so wie eine später erwähnte Spur von Platin, macht es wahrscheinlich, dass auch eine geringe Menge von Platinerz mit im Zacotinga vorkommt. Vielleicht aber machen diese zwei Metalle auch einen Nebenbestandtheil des Golderzes selbst aus. Die Untersuchung dieser Frage bleibt späteren Untersuchungen noch überlassen. L.

welche sich ebenfalls in dem Erze befinden, auf. Der Einsatz auf einen Tiegel ist 6 Pfund des Palladgoldes und 15 Pfund Silber. Die geschmolzene Legirung wird in eiserne Inngüsse zu Barren ausgegossen, sodann von Neuem geschmolzen und in Massen granulirt. Darauf folgt die Goldscheidung zuerst mit schwacher und sodann mit concentrirter Salpetersäure auf die gewöhnliche Art. Das rückständige Gold wird zusammengeschmolzen, in Barren gegossen und zur Münze abgeliefert.

Aus der von der Goldscheidung zurückgebliebenen Pallad-Silbersolution wird zuerst das Silber durch Chlornatrium gefällt und die Palladsolution abgegossen. Das Chlorsilber wird gut ausgesüsst und die Aussüsswasser kommen zur abgegossenen Palladsolution, welche auch noch etwas Kupfer und geringe Mengen anderer Nebenbestandtheile enthält.

Das Chlorsilber reducirt Herr Johnson auf dem nassen Wege durch Vermengung mit verdünnter Schwefelsäure mittelst granulirten Zinks in Gefässen (wahrscheinlich porcellainenen und unter mässiger Erwärmung?), welche 5 bis 600 Unzen des niederfallenden Silbers fassen können. Die Mischung muss ununterbrochen gerührt werden. Das niedergefallene Silber wird nun gut ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und zu Barren ausgegossen.

Die Palladsolution, welche vom Chlorsilber theils abgegossen, theils durch Aussüssen erhalten wurde, fällt man durch Zinkmetall, und löst das durch diese Fällung erhaltene, zuvor ausgewaschene Pallad in Salpetersäure bis zur Sättigung der letzteren auf, welche Arbeit besonders darum unternommen wird, um das Pallad in ein kleineres Volum zu bringen. Die Solution wird bis zum Uebermaass mit Aetzammoniak versetzt, wobei sich der entstehende Niederschlag bis auf ein wenig Eisenoxyd wieder auflöst. Zuweilen bleibt bei dieser Behandlung auch ein wenig Platin *) und Bleioxyd niederfallend zurück,

*) Woher nun die wenn auch geringe Menge Platin und Blei in die salpetersaure Auflösung gekommen sind? vermag ich nicht zu eruiren. Denkbar ist es, dass sich, wie oben gesagt, etwas Platinerz im Zacotinga mit vorfinde, welches mit ausgewaschen an das Golderz übergehe, und dass sodann Platin durch Zusammenschmelzen mit Silber sich in der Salpetersäure auflöse. Die Spur von Blei ist vielleicht aus dem zum Fällen gebrauchten Zink hinzugekommen. L.

welche Substanzen durch die Filtration abgesondert werden. Die klare abfiltrirte Flüssigkeit wird mit so viel Salzsäure versetzt, bis das freie Ammoniak in derselben etwas übersättigt ist, wodurch sich ein Doppelsalz *) aus Chlorpalladium-Am-

*) Es ist dieses nun das Eingangs erwähnte gelbe Doppelsalz, welches ich, der bisher bekannten Darstellungsart des Pallads zu Folge, blos dem äussern Ansehen nach, für Cyanpallad hielt. Es war dieses um so verzeihlicher, als man nach bisherigen Angaben gründlicher Chemiker (s. unter Anderen Berzelius's Lehrb. d. Ch. übers. v. Wöhler. 2ten B. 2te Abth. S. 940) das Chlorpalladium-Ammonium für ein *im Wasser leicht auflösliches Salz* hielt, und ich daher nicht glauben konnte, dass man das Pallad gleich dem Platin und Irid als ein beinahe im Wasser unlösliches Doppelsalz fällen könne. Durch Hrn. Johnson's Angabe geleitet, habe ich indessen mehrfache Versuche unternommen, welche die Angabe dieses geschickten Chemikers völlig bestätigen.

Zuerst suchte ich mich von den Bestandtheilen des Palladsalmiaks (wie ich das Doppelsalz der Kürze wegen nennen will) zu überzeugen. Es wurden 100 Gran desselben in einer gläsernen Sublimationsröhre erhitzt. Es stiegen bald weisse, sich oben im Rohre verdichtende Nebel auf, und der Rückstand sinterte stark und wurde *grün.* Bei stärkerm Glühen nahm er eine schwarzgraue Farbe an. Der Rückstand wog 50,33 Gr. Er löste sich leicht, unterstützt durch Wärme, in Salpetersäure von 1,300 specifischem Gewicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf. Die eine Hälfte dieser Solution versetzte ich mit Cyanquecksilber, und erhielt eine reichliche Menge niederfallendes, gelbes, voluminöses Cyanpallad. Die andere Hälfte der salpetersauren Auflösung sättigte und übersättigte ich mit Aetzammoniak. Das in der Mitte des Processes fallende bräunlichgelbe Präcipitat löste sich im Uebermaass von Ammoniak *völlig* zu einer ganz blassgelben Flüssigkeit auf. Als ich nun zu dieser Salzsäure bis zu einem ganz geringen Uebermaass eintröpfelte, fiel in den ersten Secunden nichts, aber dann plötzlich Palladsalmiak schön gelb in Menge nieder. Das aufsublimirte Salz löste sich sehr leicht im Wasser, und die Lösung gab mit Silbersolution reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, so wie auf Aetzkalk gegossen, einen starken Ammoniakgeruch, und mithin erwies es sich sowohl analytisch als synthetisch, dass das in Rede stehende Doppelsalz wirklich Palladsalmiak sei. Um nun den Grad der Löslichkeit dieses Salzes im Wasser genauer zu erforschen, liess ich einen ungewogenen Antheil desselben eine gehörige Zeit lang mit Wasser sieden, und stellte sodann die blassgelbe Lösung in ein Gefäss mit Wasser, dessen Temperatur auf 12° + R. mehrere Stunden lang erhalten wurde. Bei der Abkühlung fiel nun reichlich Palladsalmiak nieder. Die überstehende Lösung gab nun von 1000

moniak bildet und niederfällt, und das Kupfer nebst etwas weniges Pallad in der überstehenden Flüssigkeit verbleiben.

Das Palladsalz wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, und durch Rothglühhitze wird der Salmiak ausgetrieben. Man wird finden, dass vorstehendes Verfahren der Darstellung des Pallads wohlfeiler als das bisherige durch Cyanquecksilber ist, auch erhält man das Pallad reiner (wie denn die übersandte Probe eine sehr schöne Farbe und Glanz und ein specifisches Gewicht von 11,852 in Blechgestalt hatte. L.).

Man bedient sich in London jetzt des ausgebrachten Pallads mit 20 p. C. Silber versetzt als Metall für die Zahnärzte, ferner zur Herstellung von Scalen für Sextanten und andere astronomische Instrumente. Mit Kupfer gemischt, giebt es eine Composition, welche den Stahl elastischer macht. (Schon früher gab ein Uhrmacher, Bennet, eine Legirung von 24 Pa, 44 Ag, 72 Au und 92 Cu zu Zapfenlagern für Chronometer an. S. Dingl. Journ. Bd. 39.)

Gran nach der Eindampfung genau 2,615 Gr. Palladsalmiak. Aus allen den vorstehenden Versuchen ergiebt es sich mithin: dass das Palladsalmiak ein *im Wasser schwer lösliches* Salz ist. Ich glühete nochmals 100 Gran dieses Salzes in einem offenen tarirten Porcellainschälchen über einer stark hitzenden Spirituslampe aus und beobachtete abermals, wie das Salz zuerst sinterte, viel weissen Rauch ausstiess, dann zuerst grün und zuletzt erst grauschwarz wurde. Es geht mithin zuerst der Salmiak in Dampf auf, und zuerst im Glühfeuer wird das Palladchlorid von grüner Farbe zersetzt. Es blieben nahe mir bei dem Glühen in der Sublimationsröhre 50,21, also im Mittel bei dem Versuche 50,27 Palladmetall aus 100 Palladsalmiak zurück.

Vermöge dieser neuen Erfahrungen wird man sich daher bei der Darstellung des Platins und Irids aus dem Platinerz hüten müssen, da, wo es darauf ankommt, kein Pallad mit dem Platin und Irid niederzuschlagen, sondern ehe man die letzteren durch Salmiak fällt, zuerst das Pallad durch Cyanquecksilber abzusondern.

L.

2) *Ueber eine Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit der wasserfreien schwefligen Säure.*

H. Rose *) erhielt diese Verbindung durch Behandlung wasserfreier Schwefelsäure mit gasförmiger, trockner, schwefliger Säure, als eine dünnflüssige Flüssigkeit, welche sehr stark nach schwefliger Säure roch und sich beim Zutritt der Luft unter starkem Rauche verflüchtigte. Die Bereitung der Verbindung gelingt nur, wenn jede Spur von Feuchtigkeit entfernt ist. Es wurde die schweflige Säure zu diesem Behufe zuerst in eine erkältete Vorlage geleitet und dann durch eine wenigstens 4 Fuss lange Röhre mit Chlorcalcium. Aus dieser trat es in das Glas, welches die wasserfreie Schwefelsäure, die bis 0 erkältet wurde, enthielt. Hatte sich eine gewisse Menge der Flüssigkeit gebildet, so wurde sie sogleich abgegossen und zur Untersuchung verwandt. Nachdem sich einige Gramme derselben gebildet hatten, musste die Röhre mit neuem Chlorcalcium gefüllt werden, weil dann das Salz nicht mehr die schweflige Säure vollkommen austrocknete, und deshalb die Bildung der Verbindung aufhörte.

Die Flüssigkeit raucht sehr stark an der Luft und riecht dabei stark nach schwefliger Säure. Sie ist immer bräunlich vom Korke des Apparats zur Bereitung gefärbt, wesentlich jedoch farblos. Sie ist sehr flüchtig, diess verhindert, sie in eine Kugel zu bringen mit ausgezogener Spitze. Deshalb konnte das specifische Gewicht nicht bestimmt werden. Wird etwas Wasser damit zusammengebracht, so entsteht starkes Aufbrausen und Entweichen von schwefliger Säure; die Verbindung wird dabei von der kleinsten Menge Wasser zersetzt. Setzt man viel Wasser zu, so entsteht ein starkes Kochen durch die plötzliche Entwicklung der schwefligen Säure.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in die Flüssigkeit, so erhält man eine Mengung von wasserfreiem schwefelsaurem und wasserfreiem schwefligsaurem Ammoniak **).

Bei der Analyse gelang es nur, die Menge der Schwefelsäure genau zu bestimmen. Salpetersäure vermochte nicht,

*) Pogg. Annalen 1836. No. 9.

**) S. über beide Verbindungen Poggend. Annalen Bd. XXXII. 81 und XXXIII. 235.

e schweflige Säure in der Verbindung vollkommen zu oxy-
ren; eben so wenig gelang diess durch Goldauflösung.

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah auf die Weise, ss eine Quantität der Verbindung, in einem kleinen Fläsch- ien mit Glasstöpsel abgewogen, in eine grössere Flasche, wel- e ebenfalls mit einem Glasstöpsel verschlossen werden konnte, bracht wurde. Diese enthielt eine mit Salzsäure angesäuerte ösung von Chlorbaryum. Nach Hineinbringung der kleinen asche wurde die grosse verschlossen, und durch Umschütteln, durch der Stöpsel der kleinen Flasche abgeworfen wurde, e Mischung bewirkt, die unter heftiger Einwirkung erfolgte. e schwefelsaure Baryterde wurde bei abgehaltener Luft schnell trirt und dem Gewichte nach bestimmt.

Die Resultate stimmten zwar nicht vollkommen, doch nahe nug überein. Nur enthielt die Flüssigkeit mehr Schwefel- ure, wenn sie nicht unmittelbar nach der Bereitung analysirt urde. Die Menge der Schwefelsäure betrug von 72,90 — 67,68 C., sie besteht also aus 2 At. Schwefelsäure gegen 1 At. hwefliger Säure ($2\ddot{\ddot{S}} + \ddot{S}$), welche der Berechnung nach steht aus:

Schwefelsäure	71,42
schweflige Säure	28,58.

Die Verbindung ist also wie ein neutrales schwefelsaures alz zusammengesetzt, in welchem die Schwefelsäure drei Mal vie Sauerstoff enthält als die Base.

---

3) *Analyse des Mineralwassers von Allevard.*

Herr Gaymard *) fand in einem Liter des Wassers fol- ende Mengen fester Bestandtheile in wasserfreiem Zustande:

0,089	Thon
0,332	kohlensaurer Kalk
0,032	kohlensaure Magnesia
0,215	schwefelsaure Magnesia
0,289	schwefelsaures Natron
0,055	schwefelsaurer Kalk
0,416	Chlornatrium
1,428.	

*) Ann. des mines. 1837. 2. livr.

Das Wasser quillt am linken Ufer der Breda zwischen Allevard und den Hohöfen des Herrn Giroud, aus Liaskalk. Die Temperatur ist niedrig (faible). Das Wasser enthält ausserdem freies Schwefelwasserstoffgas, Hydrosulfate und vielleicht Stickstoff. Das Wasser ist vortrefflich gegen Hautkrankheiten.

---

4) *Analyse des Thermalwassers von La Motte* (Iséredepartement).

Herr Gaymard *) fand in einem Liter folgende Mengen fester Bestandtheile im wasserfreien Zustande:

0,0300	Thon
0,0850	kohlensaurer Kalk
0,0225	kohlensaure Magnesia
1,0558	schwefelsaurer Kalk
2,5300	Chlornatrium
0,3163	schwefelsaure Magnesia
0,3625	schwefelsaures Natron
	Spuren von schwefelsaurem Eisenoxydul.
4,4021.	

Das Wasser quillt auf dem rechten Ufer des Drac aus einem schwarzen der Liasformation angehörigen Belemnitenkalk. Die Temperatur variirt zwischen 55 und 60° C.

---

5) *Ueber Strontium- und Magnesiumeisencyanür.*

Beide Verbindungen sind bisher so gut wie unbekannt gewesen und ganz falsch beschrieben worden. Folgende Angaben darüber sind von A. Bette **) gegeben worden. Der Verf. hatte kein reines Strontian zur Hand, konnte also das einfachste Verfahren der Darstellung, Digestion des Strontians mit Berlinerblau, nicht anwenden. Kohlensaures Strontian zersetzte das Berlinerblau nicht. Wasserstoffeisencyanür (Eisenblausäure) wurde mit kohlensaurem Strontian digerirt. Die Lösung gab gelblichgrüne Krystalle, die durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt wurden.

*) Ann. d. mines. 1837. 2. livr.

**) Ann. d. Pharm. Mai 1837.

Im reinen Zustande bildet das Strontiumeisencyanür rein blassgelbe rhombische Säulen mit schief aufgesetzter Endfläche und abgestumpften Seitenkanten. Oft erscheinen die Krystalle tafelförmig. Sie lösen sich in 2 Th. Wasser und in weniger als 1 Th. heissem; in Alkohol sind sie wenig löslich. An der Luft verwittern sie und werden weiss, wobei sie allmählig 21 p. C. am Gewicht verloren. Im Dampfbade verloren sie 38,6 p. C.

Die Analyse gab:

26,34 Strontium
8,36 Eisen
24,02 Cyan
41,28 Wasser

entsprechend der Formel $Fe\ Cy_2 + 2 Sr\ Cy_2 + 15 H_2\ O$.

Beim Verwittern verlieren die Krystalle $7\frac{1}{2}$, im Wasserbade 14 Atome, das letzte Atom wird wahrscheinlich erst mit eintretender Zersetzung ausgetrieben.

Das Magnesiumeisencyanür erhielt der Verf. auf gleiche Weise, wie das vorhergehende, in Gestalt kleiner, nadelförmiger, schwach gelblich gefärbter Krystalle, welche zu sternförmigen Gruppen vereinigt waren und an der Luft unveränderlich blieben. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser auf. Analysirt wurde das Salz nicht.

---

6) *Doppelverbindungen von Cyanquecksilber mit Schwefelcyan-Metallen.*

Man erhält diese Salze nach E. Boeckmann *) durch directe Verbindung der beiden Bestandtheile. Sie sind in kochendem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren beim Erkalten der Flüssigkeit. Sie bestehen aus 2 At. Cyanquecksilber + 1 At. Schwefelcyanmetall.

1) *Cyanquecksilber - Schwefelcyankalium* wird erhalten, indem man zu einer Auflösung von Cyanquecksilber Schwefelcyankalium setzt, es schiesst beim Erkalten in Blättern oder weissen glänzenden Nadeln an. Die Analyse entsprach sehr genau der Formel:

$$2 Hg\ Cy + K S_2\ Cy.$$

*) Ann. d. Pharm. Mai 1837.

Quecksilber	57,359
Schwefel	9,116
Kalium	11,100
Cyan	22,425
	100,000.

2) *Cyanquecksilber-Schwefelcyanmagnesium.* Schw cyankaliumlösung wurde so lange mit basisch-essigsaurem l oxyd zersetzt, als noch ein Niederschlag entstand; das er tene Schwefelcyanblei wurde mit Schwefelwasserstoffgas setzt und die erhaltene Schwefelcyanwasserstoffsäure mit lensaurer Magnesia gesättigt, um Schwefelcyanmagnesium erhalten. Dieses giebt mit Cyanquecksilber das neue Salz weisses krystallinisches Pulver, dessen Zusammensetzung Formel 2 Hg Cy + Mg S_2 Cy entspricht.

3) *Cyanquecksilber-Schwefelcyanbaryum*, wie die hergehenden Salze bereitet (Zusammenbringen von Cyanqu silber mit Schwefelcyanbaryum), krystallisirt in kleinen p mutterglänzenden Schuppen, die 2 Hg Cy + Ba S_2 Cy sir

4) *Cyanquecksilber-Schwefelcyancalcium* krystallisir weissen glänzenden Blättchen, nach der Formel 2 Hg C Ca S_2 Cy zusammengesetzt.

Literatur.

Handbuch der Pharmacie zum Gebrauche bei Vorlesungen und Selbstunterrichte für Aerzte, Apotheker und Droguisten. Philipp Lorenz Geiger. Erster Band, welcher die p tische Pharmacie und deren Hülfswissenschaften enthält. F Auflage, neu bearbeitet von Dr. Justus Liebig, Prof an der Universität zu Giessen. Mit Kupfertafeln und H schnitten. Erste und zweite Lieferung. Heidelberg 1837 C. F. Winter, Wien bei Gerold.

Supplement zu J. W. Döbereiner's Grundriss der Chemie. T larische Darstellung der einfachen Stoffe in alphabetischer nung. Für Aerzte, Chemiker und Pharmaceuten. Von Fr Döbereiner, Dr. d. Phil. Stuttgart 1837. Balz'sche B handlung. 4. 157 S.

Metallurgie.

I.

Aeussere und chemische Charakteristik der Grünthaler Saigerhüttenproducte.

Von

W. A. Lampadius.

Vorwort.

Es ist zwar bereits in meinen hüttenmännischen Schriften, als im *Handbuche der Hüttenkunde*, 2te Aufl. 1r Theil §. 85 und im *Grundriss der Hüttenkunde* S. 314, verschiedentlich der Saigerhüttenproducte überhaupt, so wie der Grünthaler insbesondere Erwähnung geschehen; da ich aber seit 40 Jahren mehrfache Gelegenheit hatte, die Producte der Königl. sächsischen Saigerhütte Grünthal unweit Olbernhau zum Theil wirklich zu analysiren, theils ihre Gehalte an Kupfer, Blei und Silber durch die Probe zu bestimmen, und auch die meisten derselben nach ihren äusseren Eigenschaften zu erkennen bemüht war, so darf ich hoffen, durch folgende Mittheilung aller meiner bisherigen Untersuchungen über diese Hüttenproducte einen willkommenen Beitrag zur näheren Kenntniss derselben zu liefern. Dabei werde ich der Entstehungsart dieser Producte nur kurz Erwähnung thun, indem ich dieselbe aus hüttenmännischen Schriften bereits bekannt voraussetze.

1. Schwarzkupfer.

Die Saigerhütte Grünthal verarbeitet grösstentheils Schwarzkupfer, welches bei der Freiberger Schwarzkupferarbeit aus gut geröstetem Kupferstein durch Reductionsschmelzen (in neuerer Zeit mit erhitzter Gebläseluft) dargestellt wird. Das Freiberger Schwarzkupfer gehört, da es aus dem bei der Bleiarbeit gefallenen Kupfersteine ausgebracht wird, zu den bleihaltigen. Es ist, je nachdem die Erzanlieferungen eines Jahres nicht immer völlig gleich bleiben, oder die Schwarzkupferarbeit selbst abweichend betrieben wird, von etwas abweichendem Gehalte. In früheren Zeiten, als man den Gaarrost nur mit Schlackenzuschlägen reducirend verschmolz, war es eisenhaltiger, als seitdem man diesem Schmelzen einen Quarzzuschlag giebt. Immer aber enthält es gleichatomiges Bleikupfer mit grossem Ueberschuss von Kupfer, und mehrere Nebenbestandtheile, welche man theils gemischt, theils gemengt zu betrachten hat.

Eine der von mir in früheren Zeiten unternommene Analyse eines Freiberger Schwarzkupfers von den Untermuldner Hütten gab mir in 100: Cu 69,5, Ni 8,3, Fe 6,7, Pb 6,0, As 3,5, Zn 2,0, Co 1,3, Bi 1,0, Ag 0,5 S. Spur.

Da ich diese, sehr von meinen späteren Analysen abweichende, Zergliederung zu der Zeit, als die analytische Chemie noch weniger ausgebildet war, unternahm, so setze ich einige Zweifel in ihre Resultate, und wahrscheinlich habe ich den später immer gefundenen Gehalt an Antimon damals übersehen.

In dem Jahre 1832 unternahm ich die Untersuchung zweier Sorten Schwarzkupfer, A. von der Untermuldner und B. von der Halsbrückner Hütte mit möglichster Sorgfalt, und erhielt folgende Resultate:

Beide Schwarzkupfer zeigten sich

auf dem *Bruch* schwärzlichgrau und körnig;

bei dem *Feilstrich* zwischen bleigrau und zinnweiss;

unter dem *Hammer* halbhart, zähe, nach mehreren Schlägen zerreissbar;

durch das *Microscop* bei 1000facher Vergrösserung entdeckte man an einer Seite auf dem Bruche eingemengte, erdig verglaste Körner, hier und da feine, weisse, Zinkoxyd ähnliche Fäden und kleine Blasenräume.

. zeigte ein specifisches Gewicht von 8,525 und B. von 8,420.

Aus dieser Untersuchung ergaben sich a. eingemengte ile und kleine Blasenräume, welche ein etwas geringeres cifisches Gewicht als das der eigentlichen Masse veranlassen sten. Vermöge a. kann ich daher die geringe Menge von sel- und Thonerde in diesen Schwarzkupfern nicht als Si- und Alumin *), sondern als erdige Theile eingemengter lacken anerkennen.

Hundert Gewichtstheile dieser Schwarzkupfer gaben:

	A.	B.
Kupfer	65,33	69,70
Blei	20,75	19,30
Nickel	3,40	3,20
Eisen	3,31	1,51
Arsenik	2,00	1,85
Antimon	1,53	1,01
Zink	0,91	0,98
Wismuth	0,30	0,27
Silber	0,41	0,39
Schwefel	0,25	0,30
Kieselerde	0,20	0,15
Thonerde	0,10	0,08
	98,49	98,74
r von Kobalt und Verlust	1,51	1,26
	100,00	100,00.

Ueberdiess fand sich noch in beiden Schwarzkupfern eine r von *Gold*, welche jedoch erst aufzufinden war, wenn 20 bircentner derselben in Salpetersäure aufgelöst wurden. Es

*) Dieser Ansicht scheint zwar das Resultat zweier durch . Prof. v. Kobell unternommenen Analysen von Gaarkupfern 3. I. S. 372 dieses Journ.) zu widersprechen, vermöge dessen Mannsfelder Rosettenkupfer in 100: Al 0,048, Ca und Mg 0,107, wie in 100 schwedischem Rosettenkupfer: Al 0,021, Ca 0,083, 0,116, Mg 0,033 berechnet worden sind; da ich indessen durch Microscop erdige Schlackentheile im Schwarzkupfer eingemengt ennen konnte, so dürfte wenigstens der grösste Theil der von gefundenen Erdenbasen als eingemengte Oxydate zu betrachten .

verblieb dann, wie gewöhnlich, ein schwarzgrauer arsenik- und antimonhaltiger Rückstand. Wurde das Filtrum mit diesem Rückstande verbrannt, so zeigte sich die Spur vom Golde in der Asche.

Von der Bearbeitung der Schwarzkupfer A und B fielen nun zu Grünthal nebst etwas Zusatz von baierischem Schwarzkupfer aus dem Stebner und Kahler Bergamtsrevier (a 80 Pfd. Kupfer- und 55 Loth Silbergehalt) die in Folgendem zu beschreibenden Producte.

Wenn nun vermöge vorstehender Analysen der Gehalt der Freiberger Schwarzkupfer, wie es auch die jährlich mehrere Male unternommenen Betriebsproben beweisen, zwischen 64 bis 70 p. C. Kupfer beträgt, so finden sich doch auch zuweilen geringere Kupfergehalte derselben ein. So fiel im Jahre 1829 auf der Halsbrückner Schmelzhütte ein auffallend bleireiches Schwarzkupfer. Herr Hüttenmeister Leschner (s. Erdm. Journ. B. XI. S. 29) fand in demselben ausser den Nebenbestandtheilen nur 49,50 Kupfer, aber 42,66 Blei und 0,44 Silber. Höchstwahrscheinlich war der in Bearbeitung genommene Bleistein nicht gehörig abgeröstet worden.

2. Producte des Kupferbrechens.

Zu Grünthal findet wegen der Zähigkeit der Schwarzkupfer das *warme Kupferbrechen* Statt. Die Schwarzkupferscheiben werden auf einem kleinen Saigerheerde zwischen Kohlen angeglühet und noch rothglühend in Stücke zerschlagen. Bei dem Anglühen findet eine Art von Darren Statt. Es saigern sich einige Procente einer leichtflüssigen Metallmasse aus, welche theils in die Saigergasse niederträufelt, theils auf den Saigerscharten hängen bleibt. Es sind die *Kupferbrechdörner.* Sie erscheinen von *schwärzlichgrauer* Farbe und mit eingemengten, feinen, glätteartigen Blättchen, *traubig* zusammengesintert. Ihr specifisches Gewicht = 9,817. In 100 Theilen derselben fand ich 87 Bleioxyd, 7,5 Kupferoxydul, 0,59 Silbermetall; ausserdem zeigte die qualitative Analyse deutliche Spuren von Wismuthoxyd, Eisenoxyduloxyd, Arsenikoxyd und antimoniger Säure. Durch längeres Liegen zerfällt dieses Product zu einem mit weissem Staube gemengten grauen Pulver, in welchem die weisse Masse sich als kohlensaures Bleioxyd

erhält. Es saigert sich mithin ein Theil der Bleigehalte bei dem Anglühen, nebst einigen anderen Metallen, etwas Kupfer haltend, aus. Die sich aussaigernden Metalle oxydiren sich durch die umgebende Luft, und das Schwarzkupfer wird um einige Procente reiner.

Die Kupferbrechdörner werden zu Grünthal gewöhnlich bei dem Abtreiben des Werkbleies in geringer Menge mit zugesetzt.

Das zerstückte oder *gebrochene* Schwarzkupfer zeigt sich äusserlich wenig verändert, nur etwas poröser als das ungeglühete, daher das specifische Gewicht desselben nicht untersucht wurde. Es wird grösstentheils verfrischt, und nur etwas von dem silberreicheren mit dem Werkblei abgetrieben.

3. Producte des Frischens.

Bekanntlich nennt man auf Saigerhütten das Zusammenschmelzen des Schwarzkupfers mit Bleizusatz zur Silberextraction *Frischen.*

Die Zusammenschmelzung erfolgt zu Grünthal in einem Schachtofen durch Hülfe des Gebläses, wodurch ein Theil der Metalle oxydirt und unter dem Namen *Frischabstrich* abgesondert, die Legirung selbst aber in eiserne Formen zu Scheiben, *Frischstücken,* abgestochen wird. Ehemals nahm man zur Beschickung der Frischarbeit auf 12 Th. Schwarzkupfer 40 bis 44 Th. theils Freiberger gesaigertes Frischblei, theils selbst erzeugtes Schlackenblei (s. weiter unten), d. i. 100 Schwarzkupfer und 333 bis 362 Blei. In neueren Zeiten fand man, um das Kupfer gehörig zu entsilbern, einen etwas vergrösserten Bleizusatz, nämlich auf 100 Schwarzkupfer 373 bis 409 Blei, nöthig. Das Freiberger Frischblei enthält 97,5 bis gegen 99 reines Blei nebst etwas Antimon, Arsenik und Spuren von Kupfer und Eisen, und wiegt 11,239 bis 11,342; die Grünthaler Schlackenbleie sind etwas kupferhaltiger, wie man weiter unten sehen wird.

Mehrere Ausbiebe von einem *ordinairen Frischstücke* zusammengeschmolzen, zeigten bei genauer Untersuchung auf dem nassen Wege in 100 Gewichtstheilen:

Blei	79,81
Kupfer	15,00
Silber	0,17
	94,98
mithin Nebenbestandtheile	5,02
	100,00.

Von der Masse dieses Frischstücks liess ich 2 Pfund in einen erhitzten eisernen Cylinder ausgiessen und durch allmählige Erkaltung sedimentiren. Der erkaltete Cylinder wurde in 3 gleiche Stücke zersägt.

Der obere Cylinder gab bei der Analyse:

Blei	17,100	fehlende Nebenbestandtheile: 7,816.
Kupfer	75,041	
Silber	0,043	

Der mittlere gab:

Blei	66,001	fehlende Nebenbestandtheile: 3,745.
Kupfer	30,110	
Silber	0,144	

Das untere Cylinderstück gab:

Blei	92,121	fehlende Nebenbestandtheile: 2,665.
Kupfer	5,010	
Silber	0,204	

Aus dieser Untersuchung ergiebt sich, dass das Silberblei nur innig gemengt mit dem Kupfer war und sich daher bei der Erkaltung nach dem specifischen Gewichte grösstentheils absonderte; auch fanden sich die Nebenbestandtheile in der grössten Menge in dem obern Cylinder ein. Die Masse des Frischstücks verhielt sich übrigens wie *Hartblei* mit einem specifischen Gewicht = 10,932. Durch das Microscop bemerkt man keine Blasenräume, wohl aber hier und da ein Korn von Kupferfarbe auf dem körnigen Bruche, und selten ein Bleikorn und ein Schlackenstückchen.

Der *Frischabstrich* erschien als eine *grauschwarze blasige* Schlacke von *Demantglanz* mit viel eingemengten Kohlentheilchen; das Microscop zeigte sie als einen schwarzen Schaum mit eingemengten Kohlen- und Ziegelstücken.

Die Untersuchung derselben auf nassem Wege gab:

1) Durch Zerreiben und Verwaschen zu entfernende Kohlentheilchen		4,72
2) Durch die analytische Probe:		
	Bleioxyd	63,25
	Kupferoxyd	5,21
	Kieselerde	15,20
	Thonerde	6,70
		95,08
Das Fehlende wurde qualitativ vorzüglich für Eisen, arsenige und antimonige Säure erkannt		4,92.

Der reichliche Gehalt von Kiesel- und Thonerde ist offenbar aus den Ofenwänden und dem Gestübe der Sohle durch das gebildete Bleioxyd aufgelöst. Die Silberprobe gab im Cent. dieser Schlacke nun 2,1 Quentchen.

Der *Frischofenbruch*, eine poröse, schwarzgraue, mit geschmolzener Glätte überzogene Masse, wird in der Wäsche aufbereitet, und enthält noch mehr erdige Theile, als der Abstrich. Durch den Waschprocess wird er zerlegt:

a) in *Gröbe* von erbsengrossen Stücken, zum Theil metallisch und von 10,391 specifischem Gewicht mit einem Gehalt von 45 p. C. Blei, 8 p. C. Kupfer und 0,06 p. C. Silber;

b) in *Schlich*, welchen man durch die Loupe als ein Gemenge von Quarzkörnern, Ziegelstückchen, Blei und Kupferkörnern erkennt. Dieser hält 40 p. C. Blei, 7 p. C. Kupfer und 0,05 Silber.

Beide aufbereitete Producte kommen zur Dörnerarbeit.

Das *Fluggestübe* aus der Kammer über dem Frischofen endlich hält 65 Bleioxyd, 3 Kupferoxyd und 0,06 Silber in 100; es kommt ebenfalls zur Dörnerarbeit.

4. Producte des Saigerns und der Bildung der Dörner- und Schlackenstücke.

Die Saigerarbeiten zu Grünthal bestehen:

a) in der Saigerung der Frischstücke;

b) in der Saigerung der Dörnerstücke;

c) in der Saigerung der durch die Reduction der Bleischlacken erhaltenen Stücke.

Von diesen einander zum Theil ähnlichen Producten habe ich nur, um in Erfahrung zu bringen, wie weit sich nach Beendigung des Saigerprocesses der ordinairen Frischstücke die Bestandtheile des gefrischten Schwarzkupfers geändert haben, eine quantitative Analyse des nach dem Saigern zurückbleibenden Kiehnstocks unternommen. Von den übrigen Producten habe ich nach Probirgewicht den Silbergehalt durch die Kappellenprobe und den Blei- und Kupfergehalt durch die Probe auf dem nassen Wege angegeben, und hier und da einige der Producte qualitativ analytisch behandelt. Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende:

A. Producte der Saigerung der ordinairen Frischstücke.

a) *Werkblei* zum Abtreiben; ein wenig hart, auf dem Bruch hackig, specifisches Gewicht 11,231. Mischung in 100: 94,83 Blei, 3,25 Kupfer, 0,18 Silber, nebst Spuren von Antimon, Wismuth, Arsenik und Zink.

b) *Kiehnstock*, *traubig* und *porös* zusammengesintert, auf dem Bruch *schwarzgrau*; auf dem Strich bleifarbig glänzend, mittelhart, hier und da kupferfarbige Blättchen eingemengt. Mischung in 100: Kupfer 61,20, Blei 30,50, Silber 0,06, Nickel 3,12, Eisen 1,05, Arsenik 1,09, Antimon 0,93, Summa 97,95, hierüber geringe Spuren von Antimon, Wismuth, Zink und Kobalt. Von Schwefel war keine Spur und von Erden höchst geringe Spuren in der Masse zu finden.

Es ergiebt sich aus dieser Analyse, dass durch die Processe des Anglühens, Frischens und Saigerns die in Rede stehenden Schwarzkupfer vom Schwefel ganz, von den erdigen Stoffen grösstentheils, von Antimon, Wismuth, Zink, Eisen, Arsenik und Kobalt zum Theil, am wenigsten aber vom Nickel befreit worden sind. Der Gehalt an Blei hat zugenommen und von dem Silbergehalte des angewendeten Schwarzkupfers sind ungefähr 85 p. C. durch die Saigerung ausgezogen worden.

c) *Saigerdörner*. Sie bilden eine ganz porös zusammengesinterte schwarzgraue Masse mit eingemengten Kohlentheilchen, welche hier und da bunt angelaufen ist.

100 Theile gaben: 80 Blei, 10,2 Kupfer und 0,13 Silber. Sie kommen zur Dörnerarbeit, welche von ihrem Zugutemachen den Namen hat.

d) *Saigerofenbruch*, die in die Sohle der Saigergasse eingedrungene Masse von grauschwarzer Farbe mit eingemengten gelben Glättblättchen. Die Untersuchung gab 74,2 Bleioxyd, 11,3 Kupferoxyd, 0,19 Silbermetall; übrigens viel Kiesel- und Thonerde nebst Spuren von Eisen, Zink u. s. w. Kommt zur Dörnerarbeit.

Producte der Saigerung der Dörnerstücke und ihrer Bildung.

Die *Dörnerstücke* werden zu Grünthal durch ein reducindes Schmelzen der oxydirten Abfälle bei dem Frischen, Salrn, Darren und Abtreiben erhalten, und die reducirten Mele werden in der Saigerpfanne zu Scheiben geformt. Es rhält sich diese Legirung wie Hartblei, hat ein specifisches wicht von 10,921, zeigt sich auf dem Bruche durch das croscop conglomerirt, wie aus lauter Blättchen zusammengezt, ist unreiner wie das Metall der Frischstücke und enthält 100: 80,47 Blei, 15,5 Kupfer und 0,06 Silber. Bei dieser ductionsarbeit fällt wiederum eine noch ziemlich bleireiche hlacke, die *gute Bleischlacke*, mit einem Gehalte von 54,20 Bleioxyd, 3,10 Kupferoxydul und 0,013 Silber. Sie enthält ser den mancherlei Oxydaten der das Schwarzkupfer vereinigenden Metalle ziemlich viel durch Angriff des Ofens zugekommene erdige Theile. Sie zeigt übrigens eine nur rk gesinterte poröse äussere Beschaffenheit. Der *Ofenbruch* ı der Dörnerarbeit wird ebenfalls aufbereitet und zu einer genden Dörnerbeschickung zugeschlagen.

Die Dörnerstücke geben nun bei ihrer Saigerung:

a) *Dörnerblei* zum Zuschlagen bei dem Frischen von 11,266 specifischem Gewicht und mit einem Gehalt von 2,3 Kupfer und 0,07 Silber.

b) *Dörner-Kiehnstock*, eine dicktraubige Masse von lichter Kupferfarbe mit einer Kruste von schwärzlichen krystallinischen Blättchen belegt. Durch das Microscop sah man Höhlungen in demselben, zum Theil mit spiessigen

Krystallen gefüllt. Der Gehalt an Kupfer betrug 61,05, an Blei 31,25 und an Silber 0,020 p. C.

c) *Saigerdörner vom Dörnerstück*, sehr porös, schlackenartig und mit Kohlenstückchen gemengt, gaben bei dem gewöhnlichen Probiren auf der Saigerhütte 50 Pfund Blei, 6 Pfund Kupfer und $^3/_4$ Loth Silber im Centner. Sie kommen in die Beschickung zur Dörnerarbeit.

C. Producte der Saigerung der Schlackenstücke und ihrer Bildung.

1) Die bei der Dörnerarbeit gefallene *gute Bleischlacke* wird einem reducirenden Schmelzen über den Hohofen unterworfen, und liefert:

a) Die in der Saigerpfanne geformten *guten Bleischlakkenstücke*, deren Gehalt 88,5 Blei, 6,2 Kupfer und 0,017 Silber gefunden wurde. Diese Metallmasse verhält sich wie Hartblei, ist etwas porös und wiegt 10,019.

b) Die *Patzenschlacke* von dunkel nelkenbrauner Farbe, gut verglast, von muschligem Bruch, mit wenig Blasenräumen und von einem specifischen Gewicht = 4,268.

c) *Schlackenspeise*, welche mit der Masse des Stücks in die Saigerpfanne abgestochen und auf derselben schwimmend nach der Erkaltung abgehoben wird. (Ueber diese Speise s. weiter unten.)

d) Die *Patzenschlacke* wird abermals reducirt mit einem Zuschlage von 1 p. C. Flusspath über den Hohofen verschmolzen. Dieser Process giebt:

a) die *Patzenschlackenstücke*, enthaltend ein Metall von 11,00 specifischen Gewicht;

b) *dritte Bleischlacke* von braunschwarzer Farbe, gut verglast, sehr wenig porös und 3,965 wiegend;

c) *Patzenschlakenspeise.*

e) Die *dritte Bleischlacke* wird nochmals mit einem Zuschlage von Eisenmetall und Flussspath reducirend verschmolzen, und giebt:

a) die *Schlackenstücke* von der dritten Verän-

derung, eine Metallmasse, deren Bruch körnig und deren specifisches Gewicht 11,006 ist;

b) *vierte Bleischlacke* von sehr dunkelbraunschwarzer Farbe, gut verglaset, von 3,801 specifischem Gewicht.

f) Die vorige Arbeit wird nochmals wiederholt, wobei ähnliche Producte, nämlich *Schlackenstücke* von der *vierten Veränderung*, *Speise* und *fünfte Bleischlacke*, erhalten werden. Diese endlich *abzusezzende Schlacke* habe ich im Jahre 1831 untersucht, und gefunden: ihr äusseres Verhalten vollkommen geschmolzen, undurchsichtig, glasglänzend, schwarz, specifisches Gewicht 3,771; ihre Mischung:

Kieselerde	30,33
Eisenoxydoxydul	23,07
Bleioxyd	17,25
Thonerde	15,70
Kalkerde	8,41
Kupferoxydul	1,37
	96,13.

Hierüber Spuren von Wismuth-, Antimon-, Nickel-, Kobalt- und Zinkoxydaten.

Der Silbergehalt dieser Schlacke betrug nur 0,007, d. i. etwa 1 Quentchen im Probircentner.

2) Von den bei den verschiedenen Schlackenreductionen abfallenden *Speisen* habe ich nur eine, und zwar die der letzten Arbeit untersucht, und gefunden: ihr äusseres Verhalten grauweiss, wie halbirtes Roheisen auf dem Bruche, und feinkörnig, ohne Poren, sehr hart, der Feilstrich eisengrau und das specifische Gewicht 8,531. Die Analyse gab:

Kupfer	31,65
Nickel	22,42
Eisen	22,30
Blei	10,70
Antimon	3,50
Arsenik	2,23
Wismuth	2,20
Kobalt	2,15
Zink	2,13
Silber	0,015
	99,295.

Hier finden wir also den grössern Theil der metallischen Nebenbestandtheile des Schwarzkupfers bei den Arbeiten des Anglühens, Frischens, Saigerns und Darrens als Oxydate abgesondert und von Neuem reducirt.

Die *Ofenbrüche* aus den Schlackenreductionsöfen werden aufbereitet und bei der Reduction der guten Bleischlacken mit zugesetzt.

3) Die von der *Saigerung der Schlackenstücke* fallenden Bleie, welche sämmtlich als Zuschlagblei bei dem Frischen dienen, kommen einander in ihrem Verhalten sehr nahe, nämlich:

a) *Gutschlackenblei*, spec. Gewicht 11,111, hält 2 p. C. Kupfer und $\frac{1}{4}$ Loth Silber a Centner;

b) *Patzenschlackenblei*, specifisches Gewicht 11,090 mit $\frac{1}{8}$ Loth Silber;

c) *Schlackenblei von der dritten Veränderung* 11,059 mit $\frac{1}{16}$ Loth Silber;

d) *Schlackenblei von der vierten Veränderung* 10,937.

In dem Maasse, als das specifische Gewicht abnimmt, fallen diese Bleisorten immer etwas unreiner aus.

Die kleinen bei der Saigerung der Schlackenstücke zurückbleibenden Kiehnstöcke habe ich nicht untersucht. Sie kommen zur Dörnerarbeit und bestehen jedenfalls aus einem unreinen, noch ziemlich bleireichen Kupfer.

D. Producte des Darrens.

Bei dem Darren, d. i. dem Durchglühen der Kiehnstöcke durch Flammenfeuer, wird zwar noch eine geringe Menge silberhaltiges Blei im Anfange des Darrens geschieden; allein das Wesentliche des Processes besteht in einer weitern Reinigung des Kupfers, um dasselbe dadurch zu einem leichtern Gaarmachen vorzubereiten. Die Kiehnstöcke schwitzen fortdauernd ein sehr unreines kupferhaltiges Blei aus, welche Mischung sich sogleich oxydirt und in die Darrgassen niederfällt, theils aus denselben abfliesst, theils aber mit Schlackenhacken ausgezogen werden muss. Diese unreinen Bleioxydate heissen *Darrgeschur*, und zwar *geflossenes* und *gezogenes*.

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf die Producte, welche von der Ladung eines Darrofens mit 180 Stück Frisch-

nstöcken und 200 Stück Dörnerkiehnstöcken, von welchen 2 Stunden Schlacken theils geflossen, theils gezogen 10 ausgeräumt worden waren. Die Oxydate waren mithin von ch- und Dörner-Kiehnstöcken gemengt.

Das im Anfange abträufelnde metallische *Darrblei* enthielt p. C. Kupfer und 0,13 p. C. Silber.

) Die *geflossenen Darrschlacken* (Geschur) des ersten Zuges waren bräunlich grau, blättrig und zum Theil körnig krystallinisch, vom specifischen Gewicht = 7,497. Sie zeigten bei der Untersuchung in 100:

Bleioxyd	84,20
Kupferoxydul	6,21
Silber	0,06
Kieselerde	2,25
Thonerde	1,65
	94,37

ausserdem qualitativ: vorzüglich Antimon-, Eisen-, Wismuth- und Zinkoxydate.

) Die *gezogenen Darrschlacken* des ersten Zuges habe ich nicht chemisch untersucht; sie erschienen gesintert, bleigrau, körnig krystallinisch und sehr porös. Durch die Loupe betrachtet zeigten sich in ihr glasglänzende octaedrische Krystalle und Kohlentheilchen.

) Die *geflossenen Schlacken* des zehnten und letzten Zuges hatten eine schöne rothbraune Farbe mit einem schwärzlichen Ueberzuge, zeigten sich gut geflossen und von muschligem Bruch, und, wie alle diese Oxydate, undurchsichtig. Ihr specifisches Gewicht = 5,638 und ihre Mischung:

Bleioxyd	73,15
Kupferoxydul	16,25
Silber	0,04

Nebenbestandtheilen wurden gewogen:

Nickeloxyd	4,03
Kobaltoxyd	1,67
Eisenoxyd	1,25
Kieselerde	1,10
Thonerde	0,90
	98,39.

Ausserdem geringe Spuren von Antimon-, Wismuth- und Zinkoxydaten.

Es scheiden sich also gegen das Ende des D vorzüglich mit dem Blei mehr Kupfer und Nicke im Anfange dieser Arbeit aus.

d) Die *gedarrten Frischkiehnstöcke* (Frischdarrlinge schienen nun stark gesintert und blasskupferfarbig. der Wegnahme der schwarzen Kruste (des *Pick fers*) betrug ihr specifisches Gewicht 7,581, w wenn sie nicht durch die Loupe einige Blasenräum zeigt hätten, etwas grösser hätte sein müssen; de enthielten 82,35 Kupfer und 11,15 Blei mit 0,02 ber, und dieses Kupfer war mithin schon über 10 Kupfer und eben so viel Blei ärmer, als das zur gerung angewendete Schwarzkupfer.

e) Die *gedarrten Dörnerkiehnstöcke* waren den v ziemlich gleich, und auf einen Gehalt von 75,3 K und 11,69 Blei gebracht worden.

f) Der von den erstgenannten Kiehnstöcken abgeschl Pickschiefer erschien grau, porös und in dünnen lenstückchen. Mit seinem Gehalte von 65,5 K 19,3 Blei und 0,09 Silber kommt er zur Dörner Merkwürdig ist es, dass dieses Product das s reichste des Darrprocesses ist. Er fällt überdies weilen mit einem Silbergehalt von 0,13 p. C.

g) Den *Darrofenbruch* aus der Sohle des Darrofens Conglomerat aus unreinem Bleioxydat und halbentk Lehmgestübe, habe ich nicht untersucht. Er wir zur Dörnerarbeit genommen.

E. Producte des grossen Gaarmachens.

Das Gaarmachen der Kiehnstöcke wird in Gruntha kanntlich auf dem grossen Gaarheerde, und zwar aus lei Gestübe (2 Maass Kohlenlösche und 1 Maass Lehm) ges gen, verrichtet, wobei man gewöhnlich 50 Centner Kiens aufsetzt und daraus 34 bis 35 Centner Gaarkupfer erhält. sich bildenden Schlacken lösen, indem ein Theil der Kohl Gestübes verbrennt, von der Lehmmasse einen Antheil auf her der Gehalt der Gaarschlacken an erdigen Theilen. V rend des 20stündigen Gaarmachens wird etwa 6 Mal Sch gezogen.

) Die *Gaarschlacke vom ersten Zuge*, welche ich untersuchte, war röthlich grau und sehr porös. Sie enthielt:

64,80	Bleioxyd
7,52	Kupferoxydul
9,01	Nickeloxyd
9,13	Kieselerde
2,58	Thonerde
2,51	Eisenoxydoxydul
95,55.	

Ausserdem Spuren von Antimon, Zink und Wismuth.

) Die *Gaarschlacke vom letzten Zuge* war grau röthlich, von mittlerm Fluss, jedoch etwas porös und mit Kupferkörnern gemengt. In den Blasenräumen zeigte das Vergrösserungsglas kleine Krystalle. Nach der Abscheidung der Metallkörner gab sie durch die Analyse:

Bleioxyd	53,20
Kupferoxydul	23,90
Nickeloxyd	11,15
Kobalt	0,90
Kieselerde	7,04
Eisenoxydoxydul	1,50
Thonerde	1,45
	99,14.

Aus diesen Gehalten ergiebt es sich, dass die noch übrigen Nebenbestandtheile des gedarrten Kiehnstocks sich in den ersten Schlackenzügen absondern und nur das Nickel nebst etwas Eisen sich am längsten der Oxydation widersetzten; überdiess ist noch ein Theil des Eisengehaltes der Gaarschlacke als aus dem Lehm des Gestübes ausgezogen zu betrachten.

c) Das Hauptproduct dieses Processes, das *Grossgaarkupfer*, wird bekanntlich durch Abkühlen mit Wasser in Scheiben (Rosetten) abgehoben. Ich untersuchte ein Stück desselben aus der Mitte einer Scheibe von 3 Linien Stärke. Es erschien kupferglänzend, wenig rosettirend, feinkörnig auf dem Bruche, hier und da kleine Blasenräume zeigend, weshalb auch das specifische Gewicht desselben nur 7,797 betrug. Die Analyse gab:

98,23 Kupfer
0,30 Kupferoxydul, durch Ammoniak ausziehbar
0,91 Blei
0,25 Nickel
0,031 Silber *)

99,711 und eine Spur von Eisen.

d) Das bei dem Gaarmachen fallende *Gaargekrätz* besteht aus der halbverbrannten Gestübemasse, welche einige Zolle tief mit Körnern aus grösstentheils noch unreinem Kupfer, so wie mit oxydirten Metalltheilen durchzogen ist. Man zerlegt diese Masse durch die Aufbereitung in *Metallkörner*, welche 85 bis 87 p. C. Kupfer enthaltend, einem neuen Gaarmachen zugesetzt werden. Der dabei fallende *Gaargekrätzschlich* enthält etwa 15 p. C. Kupfer und gegen 50 p. C. Blei, und wird bei der Reduction der Gaarschlacken mit verschmolzen.

F. Producte der Hammergaare und des Ausschmiedens des hammergaaren Kupfers.

Das bei dem vorigen Processe ausgebrachte Gaarkupfer wird nun endlich noch in kleineren Parthien durch Gebläsefeuer in einem Gestübeheerde eingeschmolzen, wobei es sich noch mehr reinigt, und dann in mit Lehm ausgestrichene eiserne Formen zu *Hartstücken* ausgegossen wird. Die Hartstücke werden zu grösseren Geräthschaften und Blechen ausgeschmiedet.

Bei diesen Arbeiten fällt:

a) *Hammergaares Kupfer* (Hartstück). Ein Aushieb von demselben von reiner Kupferfarbe wog 8,807 und gab bei der Untersuchung:

98,920 Kupfer
0,630 Blei
0,214 Nickel
0,032 Silber

99,796 nebst einer Spur von Eisen.

*) Wenn Herr Prof. v. Kobell vermöge seiner oben angeführten Analysen im Mannsfelder Rosettenkupfer 0,135 und im schwedischen 0,226 p. C. Silber angiebt, so können diese Kupfer wohl nicht durch den Saigerprocess gegangen sein, welcher wenigstens niemals 4- bis 8löthiges Kupfer absetzen sollte. Das Mannsfelder Kupfer war vermuthlich *Sangerhäuser*, welches nicht gesaigert wird.

b) *Schmelzschlacke*, grauschwarz von Farbe und porös mit eingemengten Kupferkörnern. Sie wird zu *Kupferkörnern* und Schlich aufbereitet und zeigte mir 35 p. C. Gehalt an Kupfermetall.

c) *Abzug* heisst die dünne Schicht von Metalloxydaten von bräunlich schwarzer Farbe, welche sich über den ausgegossenen Hartstücken ablagert. Er giebt bei der Probe 63 p. C. Gaarkupfer und wird dem folgenden Hammergaarmachen mit zugesetzt.

d) *Auswärmschlacke*, von grauschwarzer Oberfläche, weniger porös als c, fällt bei dem Anglühen der Hartstücke zum Verschmieden. Sie ist ein Gemenge von Kupferoxyd und Gestübemasse. Sie wird aufbereitet.

e) *Kupferschiefer*, d. i. der bei dem Ausschmieden des Kupfers abspringende Hammerschlag, von grauschwarzer Farbe in glasglänzenden Blättchen. Es ist ziemlich reines Kupferoxyd und wird bei der Gekrätzkupferarbei mit reducirt.

f) *Kupferasche.* Sie fällt bei dem Ablöschen der geschmiedeten und ausgeglüheten Kupferwaaren in Massen als gröbliches Pulver und im Gehalt wie e.

g) Aus der Schmelzschlacke b werden durch Aufbereitung 1) *Hammergekrätzkörner* in eckigen und blättrigen Kupferstückchen mit gröbern Schlackenstückchen gemengt, und 2) *Hammergekrätzschlich* von lichtgrauer Farbe geschieden. Erstere werden bei der Hammergaare, letztere bei der Gekrätzkupferarbeit mit zugesetzt.

h) *Geschmiedetes Kupferblech*, als die feinste Kupferwaare der Saigerhütte Grünthal, zeigt alle Eigenschaften eines guten Kupfers, nämlich ein specifisches Gewicht = 8,875 und einen Gehalt von

99,180	Kupfer
0,520	Blei
0,033	Silber
0,120	Nickel. Kleine Spur von Eisen.

Producte des Zugutemachens verschiedener Saigerhüttenabfälle.

a) *Speisekupfer.* Es wird durch Verschmelzen der in dem Abschnitt C namhaft gemachten Schlackenspeise erhalten,

ist von lichtgrauweisser Farbe, auf dem Bruc blättrig, mittelhart. Der Feilstrich zeigt Meta zwischen eisen- und bleigrau; specifisches Gew. Es enthält die Bestandtheile der Schlackenspeise C einem erhöheten Kupfergehalte = 49 p. C. E auf dem grossen Gaarheerde mit einem Zusatz Gutschlackenkupfer verblasen.

b) Die bei dem Durchschmelzen der Schlackenspeis dem Speisekupfer fallende, grauschwarze, ganz *Schlacke* ist das nickelreichste Product der Sa beiten. Ich habe aus derselben 34,7 p. C. Nic erhalten. Sie wird jetzt als unbrauchbar abgesetz glaube, dass man aus derselben mit Vortheil Nic tall im Grossen bereiten könnte. Man müsste fein pulverisirt in bleiernen Gefässen mit Schwe zur Auflösung bringen und die entstandene Au durch ein aus schwarzer Zinkblende und Sa wohlfeil zu bereitendes Hydrothiongas vom Kupfer befreien.)

c) Die bei dem *Verblasen des Speisekupfers* auf den sen Gaarheerde abfallenden *Schlacken* sind eben sehr nickelhaltig, dass sie als unbrauchbar ab werden und wahrscheinlich ebenfalls auf Nickel nutzen wären.

d) Die bei dem grossen Gaarmachen in reichlicher erhaltenen, weiter oben unter E, a. und b. bezei *Gaarschlacken* werden nebst dem aufbereiteten G krätz über einem Hohofen reducirend verschmolz geben das *gute Schlackenkupfer* von blassgelblic ser Farbe, fein körnigem grauem Bruch und vo cifischem Gewicht = 8,412, mit einem Gehal 63,5 Kupfer und 0,02 Silber, ausserdem Blei, und Eisen haltend. Die dabei entstehende Sc *ein Mal veränderte Gaarschlacke*, setzt man Reduction der Bleischlacken mit einem Gehalte p. C. Blei zu.

e) Endlich werden noch die verschiedenen kupfero chen Abfälle von dem Hammergaarmachen und K ausschmieden, nämlich der *Kupferschiefer*, die *K*

asche und das aufbereitete *Hammergekrätz* in Quantitäten, wie sie zufällig vorräthig sind, über einem Krummofen reducirt, und diese Arbeit liefert: *Gekrätzkupfer* von lichter Kupferfarbe und von einem specifischen Gewicht = 8,210, welches, da es nur durchschnittlich 85 p. C. Kupfer enthält, bei dem Hammergaarmachen in kleinen Posten mit zugeschlagen wird. Die bei diesem Schmelzen sich bildenden Schlacken enthalten noch Gekrätzkupferkörner, welche man durch Aufbereitung erhält und ebenfalls bei dem Hammergaaren mit verschmelzt.

Die vorstehende Uebersicht der so mannichfachen Producte · Saigerhütte, bei einer zahlreichen Reihe von Feuerarbeiten lend, zeigt uns die Weitläufigkeit dieses Processes, und ·anlasst um so mehr den Wunsch, dass es, wie es zum eil schon geschehen ist, möglich würde, denselben allmählig nz abzuwerfen.

II.

Ueber eine neue Art auf nassem Wege Metalle zu vergolden.

ns dem London Journal of arts, Mai 1837, frei übersetzt, nebst em Anhange, enthaltend die Resultate der im Laboratorio des nigl. Gewerbinstituts in Berlin angestellten Versuche vom Professor hubarth. Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1837. Dritte Lieferung.)

Man löse 5 Unzen (Markgewicht, Troy pound) Feingold 52 Unzen (Handelsgewicht, Avoir du poids) Königswasser f. Letzteres wird aus 21 Unzen reiner Salpetersäure von 15, 17 Unzen reiner Salzsäure von 1,15 und 15 Unzen stillirtem Wasser gemischt. Man befördert die Auflösung des ldes in dem Königswasser durch gelinde Wärme. Die Aufung wird dann von einem etwaigen geringen Bodensatz von lorsilber abgegossen, in einem Glase oder Steingutgefässe 'orcellan) mit 4 Gallonen destillirtem Wasser verdünnt, mit Pfund zweifach kohlensaurem Kali vermischt und 2 Stun- n lang in mässigem Kochen erhalten, worauf dieselbe zum

Gebrauch fertig ist. Man erwärmt dann die Auflösung zum Behuf der Vergoldung in Steingutgeschirren, oder in ganz reinen gusseisernen Geschirren *), wodurch dieselbe leichter, wenn mehrere zu vergoldende Gegenstände eingetaucht sind, heiss erhalten werden kann.

Die zu vergoldenden Waaren werden, nachdem die Oberflächen derselben völlig gereinigt worden, an Drähten befestigt in die kochende Flüssigkeit völlig untergetaucht. Je nachdem nun die Vergoldung dünner oder dicker werden soll, lässt man die Waaren kürzere oder längere Zeit lang eingetaucht; es hängt die Zeit des Eintauchens aber auch mit von der Quantität des Goldes ab, welche in der Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist. Kleine Gegenstände, als Knöpfe, Armbänder, Schnallen werden mit Draht an einander gebunden zusammen eingetaucht und in der kochenden Flüssigkeit bewegt. Die Zeit des Eintauchens für dieselben ist $\frac{1}{4}$ bis 1 Minute, wenn die Goldauflösung frisch nach Vorschrift bereitet ist. Ist dagegen letztere bereits längere Zeit im Gebrauch gewesen, so ist die Menge des gelösten Goldes geringer, weshalb dann die Zeit des Eintauchens länger sein muss, um denselben Effect zu erreichen. Es ist daher nöthig, dass der Arbeiter von Zeit zu Zeit die Farbe durch's Herausziehen untersuche, um danach die Zeit des Eintauchens zu bemessen. — Ist das Eintauchen vollendet, so spült man die vergoldeten Waaren in reinem Wasser ab und färbt sie dann. Grössere Gegenstände, gegossene Artikel, werden längere Zeit eingetaucht erhalten.

Will man eine matte Vergoldung erzeugen (dead appearance), so kann man verschiedene Verfahren einschlagen. Gewöhnlich bedient man sich des Verfahrens, welches die Bronzefabrikanten anwenden zum Behuf des Abbrennens; man nimmt nämlich eine Säure, welche hierzu gefertigt ist, und unter dem Namen Scheidewasser zum Mattiren in England verkauft wird. Man kann sich aber auch zu gleichem Zwecke einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilber bedienen, in welche man die zu vergoldenden Gegenstände eintaucht; die Lösung muss aber schwächer sein, als sie zum Verquicken bei

*) Ich möchte, der Reinlichkeit wegen, emaillirte Geschirre anrathen. Schubarth.

der Feuervergoldung angewendet zu werden pflegt. Man taucht auch wohl die bereits vergoldeten Waaren in diese Lösung und erhitzt sie dann, um das Quecksilber abzurauchen, wie es bei der Feuervergoldung gewöhnlich geschieht.

Der gute Erfolg hängt gar sehr von der völligen Reinigung der Oberfläche der zu vergoldenden Gegenstände ab; am besten bringt man dieselben gleich aus der Beize in die Goldauflösung. Die Beize wird ebenso bereitet und angewendet, wie schon längst beim Vergolden geschieht.

Schliesslich bemerkt der Patentträger, dass man zwar statt zweifach kohlensauren Kali auch das entsprechende Natronsalz anwenden könne, allein nach seinen Erfahrungen sei ersteres vorzüglicher.

Um nun diese Angaben zu prüfen, wurde eine Goldauflösung nach vorstehenden Gewichtsangaben verfertigt.

Es wurden 100 Gran ($= 1\frac{2}{3}$ Quentchen) Feingold (nicht Ducatengold) in 950 Gran ($=$ 4 Loth weniger $\frac{1}{6}$ Quentchen) Königswasser, nach obigen Verhältnissen bereitet, gelöst, die Lösung mit 11040 Gran ($=$ 1 Pfund und 14 Loth) destillirtem Wasser verdünnt, und dann mit 5840 Gran ($= \frac{1}{2}$ Pfund oder 16 Loth) krystallisirtem zweifach kohlensaurem Kali (Kali carbonicum acidum) langsam in getheilten Portionen vermischt, weil durch das Aufbrausen beim Zusatz des letztern leicht ein Verlust an Goldauflösung eintreten kann. Nachdem die Mischung zwei Stunden lang gelinde gekocht hatte, wurde zum Vergolden geschritten.

Während des Zusatzes des kohlensauren Kalis hatte sich ein bedeutender Bodensatz von braunschwarzer Farbe und auch von ungelöstem zweifach kohlensaurem Kali abgeschieden, welcher letztere jedoch nach dem Kochen verschwand, während ersterer blieb. Die Flüssigkeit hatte eine blass goldgelbe Farbe, reagirte sehr stark alkalisch, enthielt goldsaures Kali (Goldoxyd an Kali gebunden) und einen sehr beträchtlichen Ueberschuss an anderthalbkohlensaurem Kali. Der schwarze Bodensatz löste sich vollständig, bei einer angestellten Prüfung, in Salzsäure auf und verhielt sich wie Goldoxyd.

Es wurden zuvörderst Proben der Vergoldung auf gelbes und rothes Messing, Kupfer, Bronze, verzinntes Weissblech

angestellt, welche völlig erwünscht ausfielen und das vorn Gesagte bestätigten. Die an Messingdrähten befestigten kleinen Gegenstände waren vorher gehörig gereinigt, theils polirt, theils nicht polirt. Die Farbe und der Glanz der Vergoldung waren nach Maassgabe der Zeit des Eintauchens und der Farbe des zu vergoldenden Metalls verschieden. Unter andern war die Farbe der Vergoldung auf Weissblech sehr schön.

Als man Stahl zu vergolden versuchte, zeigte es sich, dass, wenn man denselben unmittelbar in die Goldauflösung eintauchte, die Vergoldung nicht fester hielt, als die mit einer in Aether gefertigten Goldchloridlösung gefertigte Vergoldung. Wurde aber vorher der Stahl durch's Eintauchen in eine wenig gesäuerte schwache Auflösung von Kupfervitriol mit einem höchst dünnen Kupferhäutchen bedeckt, dann in warmen Sand abgetrocknet, gereinigt und nunmehr in die kochende Goldsolution getaucht, so hielt die Vergoldung fest und vertrug ein starkes Abreiben und Poliren. Eine starke Kupfervitriolauflösung, so wie ein längeres Eintauchen in dieselbe als etwa ½ Minute lang, schadet; denn wenn die Kupferhaut dicker wird, so hält sie nicht gehörig fest auf dem Stahl. Auf gleiche Weise lässt sich weiches Eisen, Gusseisen vergolden. Beim Vergolden des Stahls ist es nicht nothwendig, ja sogar unvortheilhaft, die Flüssigkeit sieden zu lassen.

Es wurde auch Neusilber, Silber (Kapellensilber und 12-löthiges), Zink versucht. Beim Silber und Neusilber zeigte sich einige Schwierigkeit, in so fern es nicht leicht das Gold annahm; allein, wenn man erstere mit blankem Eisendraht durch Umwickeln in mehrfache Berührung brachte und nun eintauchte, so schlug sich das Gold vollständig und in hinreichender Dicke darauf nieder.

Im Verfolg der Arbeiten zeigte sich die Nothwendigkeit, nicht nur die Menge des durch's Kochen verdampften Wassers stets zu ersetzen, weil sonst die Vergoldung nicht oder nur sehr unvollkommen erfolgte, sondern auch die beträchtliche Menge des Alkalis mit Salzsäure abzustumpfen. Wenn die Auflösung nämlich zu concentrirt ist, so werden die eingetauchten Metalle braunschwarz, von einem zu starken Ueberzug von Gold, welcher durch Abreiben völlig entfernt werden kann.

Die Vorschrift in dem englischen Journal erschien, nachdem man durch die Erfahrung sich über die Anwendung des Verfahrens hinlänglich belehrt hatte, zu empirisch und kostbar. Man löste daher Feingold in einer genugsamen Menge Königswasser auf, dampfte die Auflösung auf einem Sandbad oder über der Lampe bei gelinder Wärme bis zur Trockne ab, bis dass es röthlich wurde, um das Goldchlorid möglichst neutral zu erhalten. Man löste dann dasselbe in so viel destillirtem Wasser auf, dass die Menge des letztern sich zu der des erstern verhielt = 130 : 1. Zu dieser Lösung setzte man nun so viel zweifach kohlensaures Kali (nicht etwa Pottasche, da diese letztere zu unrein ist) hinzu, bis die Flüssigkeit begann, sich etwas grünlich zu färben, und eine geringe Trübung entstand. Hierzu sind auf 1 Theil Gold etwa 7 Theile zweifach kohlensaures Kali erforderlich. Hieraus wird einleuchten, dass bei der englischen Vorschrift eine grosse Menge Kalisalz verschwendet wird. Eben so wird auch Königswasser in einer zu beträchtlichen Menge angewendet, woher es denn auch kommt, dass in der Goldauflösung sich viel Salpeter und Chlorkalium befindet, von denen der erstere nach dem Erkalten in Krystallen anschiesst; der Salpeter trägt aber zur Auflösung des Goldes nicht nur nichts bei, sondern ist eher hinderlich. Anders ist es mit dem Chlorkalium, welches, wie schon Pelletier gefunden hat, im Stande ist, Goldoxyd durch's Kochen aufzulösen, wobei sich sowohl goldsaures Kali, als eine Verbindung von Goldchlorid + Chlorkalium bilden, wie die angestellten Versuche als richtig bewiesen haben.

Um endlich noch ganz einfach zu constatiren, ob in der Goldflüssigkeit Goldoxyd an Kali gebunden das Wirkende ausmache, wurde aus Goldchlorid durch Magnesia Goldoxyd niedergeschlagen, der Niederschlag abfiltrirt und mit Aetzkalilauge gekocht, bis sich nichts mehr vom Niederschlag auflösen wollte. In dieser Lösung von goldsaurem Kali wurde Messing, Stahl sehr gut vergoldet, und die Farbe der Vergoldung erschien sogar stärker und liess nichts zu wünschen übrig.

Um zu prüfen, wie sich zweifach kohlensaures Natron verhalten möchte, wurde dasselbe zu einer neuen Portion der Goldchloridlösung gesetzt; es fand sich, dass es in einer um

die Hälfte grössern Menge angewendet werden musste, als das entsprechende Kalisalz, und zeigte keine schlechtere Wirkung. Vielleicht ist die Bemerkung des Patentträgers über das kohlensaure Natron daher gekommen, dass er es in einem gleichen Gewicht mit dem Kalisalz anwendete, in welchem es dann allerdings nicht das leistet, was das Kalisalz bewirkt. Uebrigens ist die Anwendung von Natronsalz in pecuniärer Rücksicht vortheilhafter, da letzteres drei Mal wohlfeiler ist, als zweifach kohlensaures Kali.

Da bei dem Abspülen in Wasser jedes Mal etwas Goldauflösung verloren geht, so ist es räthlich, zum Abspülen sich des destillirten Wassers zu bedienen, welches man dann zur Verdünnung der Goldauflösung gebrauchen kann, wodurch obigem Verlust vorgebeugt wird.

In Verfolg fortgesetzter Vergoldung von verschiedenen Metallen wird die Goldlösung immer mehr und mehr alkalisch und durch Metalloxyde verunreinigt. Hilft nun ein geringer Zusatz von Salzsäure, deren Menge erst durch Versuche erprobt werden muss, nicht mehr um die gesunkene Kraft der Goldauflösung aufzufrischen (wie bereits vorn gelehrt wurde), so bleibt nichts anderes übrig, als die Lösung durch Zusatz von Salzsäure zu neutralisiren, und mit einer concentrirten Lösung von frisch bereitetem Eisenvitriol das Gold niederzuschlagen, worauf man Behufs schnellerer Fällung die Flüssigkeit erwärmen kann. Man giesst dann die klare Flüssigkeit vom Niederschlag ab, und prüft dieselbe, um nichts zu verlieren, mit etwas Eisenvitriol, ob sie noch eine Spur Gold gelöst enthält. Das niedergeschlagene Gold wird mit reinem Wasser ausgesüsst und zu einer neuen Auflösung in Königswasser angewendet. Statt dieses bekannten Verfahrens wurde folgendes kürzere recht zweckmässig befunden. Man kocht die alkalische Goldsolution mit Weingeist, wodurch sich sogleich das fein zertheilte Gold abscheidet, und essigsaures Kali aufgelöst bleibt. Zu diesem Behuf muss aber die Goldsolution hinlänglich alkalisch sein.

Behufs der Färbung der Vergoldung ist noch zu bemerken, dass die aus Kochsalz, Salpeter und Alaun bestehende Farbe nicht so stark aufgetragen werden darf, wie auf im Feuer

vergoldete Waaren. Versuche mit der Gelbfärbung von auf vorstehende Art vergoldetem Silber und Kupfer gaben ein genügendes Resultat; es ist demnach die Goldhaut hinlänglich dick, um eine Gelbfärbung zu ertragen.

Vorstehend geschilderte Vergoldungsart zeichnet sich in folgender Hinsicht vortheilhaft aus: 1) dass die Lösung *keine freie Säure* enthält, wodurch jede unerwünschte Oxydation der zu vergoldenden Metalle vermieden wird, und sogar fein polirte Metalle mit völligem Glanz nach dem Eintauchen herausgezogen werden. 2) Ist dieselbe *wohlfeiler*, als die Feuervergoldung, und *schneller* ausgeführt. Endlich 3) *Der Gesundheit nicht nachtheilig*, da kein Quecksilber gebraucht wird.

B l e i c h k u n s t.

I.

Darstellung des Bleich- und Appretur-Verfahrens zu Bielefeld und Warendorf *).

A. Zu Bielefeld.

1) Das Bleichen.

Die Leinen, Damaste und Drelle erhalten an beiden Enden drei Litzen (Haften von starkem Bindfaden), werden sodann aus einander genommen, in ein Fass gesteckt, mit bis zu 25 Grad R. erwärmtem Wasser völlig eingeweicht, in diesem Zustande drei bis vier Tage erhalten, sodann mit Handstampfen in einem besondern Fasse mit reinem Wasser durchgestossen, stark ausgespült, auf den Plan niedergelegt und oftmals mit Wasser begossen.

Nach Verlauf von drei Tagen werden sie trocken aufgenommen und leicht zusammengelegt in das Bükefass gebracht.

Das Büken (Beuchen) findet zu sechs Malen wiederholt Statt, und zwar in folgender Art: Die Lauge wird anfangs mässig erwärmt aus dem höher stehenden Kessel abgelassen, sodann vermittelst einer Pumpe wieder aus dem Bükefasse in den Kessel gebracht, und zwar so lange, bis sie zuletzt bei dem Abzuge zum ersten Male 45 und ferner 50, 55, 60, 65, 70 Grad Wärme hat. Die Bükezeit dauert gewöhnlich 6 bis 8 Stunden.

*) Aus den Mittheilungen des Hannöverschen Gewerbevereins. 837. 11. und 12. Lieferung.

Nach jeder Büke werden die Bleichsachen sorgfältig ausspült, und bleiben 2 bis 3 Tage auf dem Plane liegen, wor-f sie sorgfältig begossen und am besten trocken aufgenomen werden.

Die Lauge zur Büke wird folgender Maassen angefertigt: uf 100 Pfd. Wasser kommt 1 Pfd. Pottasche; beides wird einem Kessel so lange gekocht, bis die Pottasche völlig aufelöst ist, und zur Abklärung der Lauge werden auf obige uantität 8 Loth ungelöschter Kalk geschüttet. Diese Lauge ird wieder in ein besonderes Fass gegeben, und bleibt darin, s sie gänzlich klar geworden ist. Zu 25 Eimer Wasser weren dann nach und nach 3 Eimer der Lauge geschüttet, und ird damit die Büke angefangen. Bei allen Büken behält die auge die nämliche Stärke, und nur der Wärme-Grad wird höht.

Nach diesem Verfahren pflegen nicht allein die Bleichsaen von allen fremden Farbestoffen gereinigt zu sein, sondern iben auch eine Weisse, wie solche gewöhnlich gefordert ird. Diese Bleiche wird die Dreiviertel-Bleiche genannt.

Zur *Vollbleiche* gehört ferner:

1) *Die Säure.* — Auf 100 Theile Wasser kommt 1 Theil Schwefelsäure, oder auf 50 Theile Wasser ein Theil Bleichsäure (rauchende Salzsäure). Erstere Säure wird angewendet, um Eisentheile, die andere, um Kalk und Gipstheile aufzulösen. In diese Flüssigkeit, bei warmer Witterung kalt, bei kalter Witterung warm, werden die Bleichsachen gesteckt, verbleiben in diesem Bade sechs Stunden und werden sofort sorgfältig und schnell ausgespült, worauf sie nass wieder in die Büke kommen, mit der oben angegebenen Lauge, nun bis zu 75 Grad Wärme gebükt, und sodann drei Tage auf dem Plan sorgfältig begossen werden. Findet sich hiernach, dass noch Schmutz oder graues Farbenspiel vorhanden ist, so wird dieses Verfahren nochmals wiederholt.

2) *Das Hobeln.* — Die Bleichsachen werden mit grüner Seife tüchtig eingeschmiert, mit reinem Wasser genässt, aufgerollt und dann unter dem sogenannten Hobel (einer Handmaschine von Holz mit quer laufenden Reifen) so lange bearbeitet, bis alle schwarzen Streifen (Spinn-

schmiere) getilgt sind. Hiernächst erfolgen abermals zwei Büken, zwischen welchen die Bleichsachen jedes Mal zwei Tage wieder auf den Plan kommen.

3) *Die Anwendung der Milch.* — Die trocknen Linnen werden in saure Milch oder Molken gesteckt, bleiben darin 8 bis 10 Tage, und zwar so lange als die Gährung dauert, werden dann rein gespült, wieder gebükt und auf dem Plan ausgebreitet. Nach Umständen wird dieses Verfahren bis zu drei Malen wiederholt, wo sodann die Bleichsachen eine Weisse haben, wie sie bisher gefordert worden ist. —

Bei dem Garne findet das Chlor Anwendung. Nachdem das Garn, wie die übrigen Bleichsachen, die sechs Büken erhalten hat, wird es in ein Bad von Chlorkalk (1 Pfd. Chlorkalk in 50 Pfd. Wasser aufgelöst) gebracht, verbleibt darin sechs Stunden und kommt dann sofort in das schwefelsaure Bad. Nach Verlauf von sechs Stunden wird es wieder rein gespült und auf dem Plan getrocknet. Nach Umständen wird auch dieses Verfahren bis zum dritten Male wiederholt.

Die Leinen u. s. w. werden endlich mit Weizen-Stärke, der man Neublau oder Schmalte zusetzt, gestärkt.

2) *Das Appretiren.*

Bisher wurden die Leinen u. s. w. unter einer sehr schweren Block-Kalander (Mange) geglättet, nach Unterschied, ob die irländische, holländische, schlesische u. s. w. Appretur Statt finden sollte, aufgenommen und unter einer starken Presse zusammengedrückt, worauf das verschiedenfarbige Papier dann noch die Art der Appretur bezeichnet. Dieses Verfahren bleibt jedoch gegen das irländische in hohem Grade zurück. Es sind daher vom preussischen Staate dem Färbermeister Kottmann zu Bielefeld auch die in England zur Anwendung kommenden Appretur-Maschinen zu dem Kostenbetrage von 13,800 Thlr. geschenkt worden. Dieselben sind: 1) Eine Dampfmaschine von 4 Pferdekraft. — 2) Eine Blockmange von 4 Fuss Breite, 30 Fuss Länge und von einer doppelt so grossen Schwere, als alle früheren Mangen. — 3) Eine Walzkalander von 3 gusseisernen und 2 papiernen Walzen von $1\frac{1}{2}$ und 2 Fuss Dicke und 5 Fuss Länge. Die Metallwalzen werden mit Bolzen oder

rch Dampf erwärmt. — 4) Die Stampfkalander (Beating-Mill) s zwei 24 Fuss langen, $1\frac{1}{2}$ Fuss dicken Walzen, worauf erzöllige, 12 Fuss lange Stampfen fallen. — 5) Die Trocken-aschine, bestehend aus 8 kupfernen hohlen Walzen, welche t Dämpfen erwärmt werden, 2 Fuss im Durchmesser und 5 ss lang. — 6) Eine hydraulische Presse von 30,000 Pfund uck.

Seit einem Jahre sind diese Maschinen aufgestellt, deren haber hat auch noch bis auf den heutigen Tag mit vielen rurtheilen und Hindernissen zu kämpfen, gewinnt aber im-er mehr Zutrauen, da durch dessen Leistungen die früheren hr hintenan gesetzt werden.

B. Zu Warendorf.

a) Das Bleichen.

1) Alle Waaren, sowohl flächsene als gemischte und baumwollene, werden auf irländische Weise gebleicht. — Die Waare erhält an ihren Breiten drei Litzen, um sie demnächst auf dem Plan fest an den Boden halten zu können, und wird, wie sie vom Weber kommt, in eine grosse, von starken fichtenen Stäben zusammengesetzte Bütte gelegt. Geschieht der Aufguss von kaltem reinem Wasser, so dauert der sogenannte Schlichte-Process 3 bis 4 Tage, erfolgt der Aufguss aber von bereits abgetriebener alter Lauge, welche erwärmt worden ist, so dauert der gedachte Process nur 24 Stunden.

2) Die auf solche Weise entschlichtete Waare kommt hierauf in die Walke, um sie gehörig zu reinigen. Die Walke besteht aus schräg hängenden schweren hölzernen Hammern, die von einer mit Daumen versehenen Welle fast horizontal gegen die zu reinigende Waare fallen, diese auskneten und in immerwährender Selbstwendung erhalten, weshalb die Hämmer auch eine solche Lage haben müssen, dass sie der Waare hauptsächlich unten am Boden des Troges den schärfsten Druck geben.

Die Walke enthält vier solche Hämmer in zwei Abtheilungen, je zwei und zwei zusammen, und die Daumen auf der Walke sind so angebracht, dass der

Schlag abwechselnd und nicht zugleich erfolgt. Quer vor dem Troge ist oben eine Rinne angebracht, worin sich grosse Zapfen befinden, welche während des Walkens beständig aufgezogen sind, damit ununterbrochen reines Wasser der Waare im Troge zufliesse. Diese Walkmühle wird vermittelst einer Dampfmaschine von 12 Pferdekraft in Thätigkeit gebracht und bedarf nicht der steten Aufsicht, obschon sie mehr leistet, als vier Menschen bei ununterbrochener Arbeit.

3) Die möglichst rein ausgewalkte Waare kommt an den Fluss in die Spülung, um völlig gereinigt zu werden. Die Spülung befindet sich über dem Flusse und besteht aus 2 über einander liegenden hölzernen Cylindern, die vermittelst zweier Kurbeln am Ende des einen Cylinders von zwei Arbeitern gedreht werden. Die Cylinder haben 12 Zoll im Durchmesser und sind 3 Fuss lang. Die Waare wird immer zu zwei Stücken neben einander so lange in dem Flusse auf- und abgedreht, bis das Wasser ganz rein wieder abfliesst, und auch nicht der mindeste Schmutz mehr hervorkommt.

4) Hiernächst kommt die sogenannte Digerirungs-Bütte in Anwendung. Dieselbe besteht unten aus einer gegossenen eisernen Pfanne von sechs Fuss im Durchmesser und einem Fuss Höhe. Auf derselben ist eine hölzerne Bütte von 4 Fuss Höhe angebracht. Die aus der Spülung gehende Waare wird in die Bütte unten auf einen starken Rost von Fichtenholz gebracht, und nachdem die Bütte, jedoch nur etwa bis ½ Fuss vom Rande, angefüllt ist, werden darüber Querhölzer gelegt, damit die Waare nicht aufsteigen kann. Mit einer mässig starken Pottaschen-Lauge wird die Waare übergossen, und dann wird unter der Pfanne ein starkes Feuer angemacht und unterhalten, welches die Lauge zum Sieden bringt und sie zwei Stunden lang darin erhalten muss. Es ist bei dieser Operation genau darauf zu sehen, dass die Waare zu jeder Zeit mit der Lauge bedeckt bleibt. Die auf diese Weise gebükte Waare wird mit einem Krahn ausgewunden und kommt dann wieder in die Walke und zur Spülung. Die Operation

in der Digerirungs-Bütte wird zu drei Malen nach einander wiederholt, die bei der Walke nur zwei Mal und die der Spülung drei Mal.

5) Nach der letzten Spülung kommt die Waare auf den Plan, woselbst sie nicht begossen wird, und bleibt daselbst, je nachdem die Arbeit drängt und die Witterung gut ist, einige Tage liegen. Es soll jedoch die Bemerkung gemacht worden sein, dass, wenn die Waare 6 Tage auf dem Plane ist und fleissig begossen wird, dieselbe an Gewicht gehaltvoller bleibe.

6) Nachdem die Waare vom Plane genommen ist, kommt sie trocken in die Büke-Bütte. Dieselbe ist von starken fichtenen Stäben, mit Ketten umgeben, und befindet sich unmittelbar neben einem eingemauerten Kessel. Die eingefachte Waare wird mit Pottaschen-Lauge stark getränkt, und zwar so stark, dass die Lauge über die Waare fliesst. Sodann beginnt die Feuerung unter dem Kessel.

Ist die Waare in die Bütte geschafft und mit Lauge getränkt, so öffnet sich ein Ventil in einer horizontalen Röhre, welche mitten vom Boden der Bütte, nach dem untern Theile des oben verschlossenen Kessels geht, und letzterer füllt sich. Das Feuer wird unter dem mit einem Mantel umgebenen eingemauerten Kessel in einem solchen Grade unterhalten, dass die Lauge zum Kochen kommt. Erfolgt dieses, so strömt die im Kessel befindliche aufwallende Lauge durch ein oben seitwärts heraustretendes Rohr, und übergiesst die Waare in der Bütte. Die dadurch in dem Kessel entstehende Leere veranlasst dann, dass das erwähnte Ventil sich wieder öffnet und den Kessel neuerdings mit Lauge füllt. So lange die Lauge in der Bütte nicht die gehörige Wärme bis zum Siedepunct erhalten hat, folgt die Ueberströmung nur langsam, ist aber erst diese Hitze erreicht, so geht die Strömung fast ununterbrochen fort. Dieser Wärmegrad wird mehrere Stunden unterhalten, und es dauert der ganze Büke-Process gewöhnlich 12 Stunden. Nur dafür hat der Bükemeister Sorge zu tragen, dass fort-

während genugsam Lauge auf der Bütte vorhanden sei, um die Ueberströmung nicht zu unterbrechen.

Die Waare kommt hierauf wieder zur Spülung und dann eine kurze Zeit auf den Plan. Mit diesen Operationen wird so lange fortgefahren, bis erkannt wird, dass sie ganz durchgebleicht ist.

7) Finden sich in der Waare einzelne, noch nicht ganz durchgebleichte, schwarze Stellen und Fäden (Spinnschmier), so bringt man sie auf die Hobelmaschine. Dieselbe hat 24 Abtheilungen oder Hobel, und es werden daher zu gleicher Zeit 24 Stück Waare, nachdem sie vorher mit schwarzer Seife tüchtig eingerieben sind, bearbeitet. Diese Maschine bewirkt das Nämliche, was zu Bielefeld und Melle *) Statt findet, jedoch mit dem Unterschiede, dass dort bei jedem Hobel eine gewandte und arbeitgeschickte Person erfordert wird, wogegen bei dieser Maschine, durch die Dampfmaschine in Thätigkeit gesetzt, Niemand anwesend zu sein braucht, da sie eine angemessene Zeit ununterbrochen arbeitet. Ist solches erfolgt, so wird die Waare wieder in die Digerirungs-Bütte gebracht, worin der früher beschriebene Process wiederholt wird, hierauf nochmals zur Spülung befördert und endlich auf dem Plan getrocknet.

8) Die Waare wird dann in die Chlor-Bütte gebracht und darin 4 Stunden in einem Bade von 2 Grad Stärke erhalten; hierauf bleibt sie eine Stunde in der Schwefelsäure und wird sofort zur Spülung geschafft, woselbst sie stark gereinigt wird, damit keine Säure zurückbleibt. Um sich hiervon vollkommen zu versichern, und dann auch der Waare den höchsten Grad von Weisse zu geben, erhält sie noch ein zweigradiges Bad von weisser Seife, wird alsdann getrocknet und endlich mit der besten Stärke und Schmalte gestärkt. Findet sich dann, dass der höchste Grad von Weisse noch nicht erreicht ist, so wird das unter Nro. 8. angegebene Verfahren noch in einem erhöheten Grade wiederholt, welches dann keine Wünsche mehr übrig lässt.

*) Man sehe die Mittheilungen des Gewerbev., Lief. 10, S. 189.

Soll die Waare schnell gebleicht werden, so ist nur ein Zeitraum von 6 Tagen nothwendig. Das Verfahren wird dann dahin abgekürzt, dass das Auslegen auf dem Plan nur 12 Stunden währt; nach der ersten Büke beginnt sofort die Behandlung im Chlor-Bade, und sodann abwechselnd das Verfahren, wie es zuvor beschrieben ist.

b) Das Appretiren.

Dasselbe erfolgt ganz nach der in Bielefeld gebräuchlichen oben beschriebenen Art, auch mit denselben Maschinen.

II.

Bemerkungen über das Bleichen der Baumwollenzeuge.

Von

A. Scheurer.

(Im Auszuge aus Dingl. pol. Journal. Bd. 64, S. 448.)

Bei Gelegenheit eines Berichtes über eine Abhandlung von Schwarz, die Wirkung der Fette beim Bleichen betreffend, wurde von Herrn Scheurer, in Uebereinstimmung mit Herrn Schwarz, der Satz ausgesprochen, dass die Behandlung der Zeuge mit Kalk die Entfernung fettiger Theile aus denselben keineswegs erleichtere, und dass das Laugen mit Kalk sogar nachtheilig wirke, wenn man auf dasselbe nicht unmittelbar ein Säurebad folgen lasse; auch war es ihnen durch kein Verfahren gelungen, den Zeugen die befestigten Fette vollständig zu entziehen. Vor einiger Zeit hat nun Herr Dana, Chemiker in der Indiennefabrik von Prince in Lowell bei Boston, der Société industrielle eine Mittheilung zukommen lassen, in welcher gerade die Anwendung des Kalks vor der Behandlung mit Alkalien als das sicherste Mittel zur Entfernung aller beim Weben in den Zeug gekommenen fettigen Theile gerühmt wird. Dieser scheinbare Widerspruch, sagt Herr Scheurer, stösst jedoch die Behauptung, welche wir im vergangenen Jahre aufstellten, keineswegs um; die Herren Dana und Prince wenden nämlich bei ihren Laugen nicht *ätzendes* Natron (ätzend gemachte Soda) an, deren wir uns bei allen unseren früheren

Versuchen bedienten, sondern *kohlensaures* Kali (Potasche), welches nicht ätzend gemacht, sondern blos zur Absonderung der fremden Salze und erdigen Unreinigkeiten, in kochendem Wasser aufgelöst wurde. Wer unsere Versuche über die Wirkung des Aetznatrons auf die Fettflecken beim Bleichen wiederholt, wird dieselben vollkommen bestätigt finden; Hr. Dana aber kam auf folgende sehr wichtige und neue Beobactung, von deren Richtigkeit wir uns vollkommen überzeugt haben: dass nämlich frische oder auch vollkommen befestigte Fettflecken durch kohlensaures Natron den Baumwollenzeugen vollständig entzogen werden, wenn man dieselben zuvor mit Kalk gelaugt hat.

Den Beweis für die Wirksamkeit der kohlensauren Alkalien liefern folgende Versuche:

Man druckte auf einen Zeugstreifen mit geschmolzenem Talg, liess ihn acht Tage lang in einem warmen Zimmer liegen und laugte ihn dann vier Stunden lang mit trübem Kalkwasser. Der Zeug kam aus dieser Lauge ausserordentlich runzelig, und auf den Streifen hatte sich deutlich eine Kalkseife gebildet, welche trocken war und sich leicht abkratzen liess. Der gelaugte Zeug wurde nun getheilt. Die eine Hälfte davon passirte man durch ein laues Schwefelsäurebad von 1° Baumé, welches aber die Kalkseife wenig angriff, indem keine Spur von freiem Fett auf der Flüssigkeit schwamm. Hierauf theilte man den gesäuerten Theil sowohl als den nicht gesäuerten wieder in zwei Theile und laugte sowohl jenen (Nr. 2) als diesen (Nr. 1) zwei Mal 4 Stunden lang mit Aetznatronlauge von 1° Baumé, wobei sich das erste Mal auf der Flüssigkeit unzersetzte Kalkseife zeigte. Die beiden anderen Zeugstückchen, nämlich das ungesäuerte (Nr. 3) und das gesäuerte (Nr. 4) wurden zwei Mal mit käuflichem kohlensaurem Natron von 1½° Baumé 4 Stunden lang gelaugt.

Ich wandte von der käuflichen Soda eine etwas stärkere Lauge an, weil sie immer mehr oder weniger fremde Salze enthält, und daher am Aräometer einen zu hohen Grad zeigt (seitdem habe ich gefunden, dass das Sel de Soude von Dieuze, dessen ich mich bediente, so rein ist, dass eine Auflösung desselben von 1° am Alkalimeter beinahe eben so viel reelles Alkali zeigt, als eine kaustische Natronlauge von 1°). Bei der ganzen Sodabehandlung zeigte sich keine Spur von freiem Fett oder

Kalkseife; die Lauge verwandelte sich immer in ein schäumendes, vollkommen helles Seifenbad. Die herausgenommenen Zeugstückchen machten beim Klopfen in Wasser dasselbe trübe durch kohlensauren Kalk (der sich in Salzsäure vollkommen auflöste).

Hierauf passirte man alle 4 Zeugstücke durch Schwefelsäure von 1°; dabei war bei den mit kohlensaurem Natron behandelten Kohlensäureentwickelung bemerkbar, bei den mit Aetznatron gelaugten aber nicht.

Nun brachte man die vier Nummern mit einander in ein mit Kreide und essigsaurer Thonerde versehenes Kuhmistbad, um die Fettflecken zu beizen, wenn sie noch vorhanden sein sollten; endlich färbte man (mit Krapp) ½ Stunde bis 70° C. (56° R.) und passirte darauf ½ Stunde lang durch ein siedendes Kleienbad. Dieser Gang wurde bei allen Laugversuchen befolgt.

Bei Nr. 1 und 2, welche mit Aetznatron gelaugt worden waren, färbten sich die Streifen stark roth, und zwar bei dem ungesäuerten Zeugstück Nr. 1 viel stärker als bei Nr. 2, welches nach der Kalklauge gesäuert worden war. Diess beweist wieder, dass ich mit Recht in meinem vorjährigen Berichte ein Säurebad nach der Behandlung mit Kalk so dringend empfahl. Von den mit kohlensaurem Natron gelaugten Zeugstückchen zeigte das gesäuerte (Nr. 4) keine Spur von fettigen Streifen; auch das nicht gesäuerte (Nr. 3) war frei von Fettstreifen, doch weder im Grund noch in den Streifen so rein wie jenes.

Einen andern Versuch stellte man mit frischen, erst den Tag vorher mit Olivenöl aufgedruckten Fettflecken an. Man laugte zwei Proben, ohne vorgängige Kalkbehandlung, die eine zwei Mal mit Aetznatron von 1° und die andere mit kohlensaurem Natron von 1½° wie oben 4 Stunden lang. Ich vermuthete nämlich, dass die alkalischen Laugen auch ohne vorgängige Kalklauge hinreichend sein würden, so frische und also wenig befestigte Fettflecken zu beseitigen; der Erfolg bestätigte diess aber nicht.

Auf der ersten Aetzlauge schwammen nämlich Theilchen von freiem Fett; auf der zweiten zeigten sich hingegen keine mehr.

Die erste Lauge von kohlensaurem Natron bildete dagegen eine schöne Seifenauflösung und enthielt keine Spur von freiem Fett.

Nach dem Ausfärben zeigte die Probe Nr. 2, welche mit

Aetznatron gelaugt worden war, stark gelb gefärbte Streifen, die mit kohlensaurem Natron behandelte Probe noch deutlichere und rosenroth gefärbte Streifen und einen weniger weissen Grund.

Selbst ganz frische Fettflecken widerstehen also der Einwirkung der ätzenden und kohlensauren Alkalien gleich gut, und letztere sind noch unwirksamer als erstere, wenn kein Kalkbad vorausgegangen ist.

Auf dieselbe Art mit frischem Oel gedruckte Streifen, welche aber den folgenden Tag 4 Stunden lang mit überschüssigem Kalk gelaugt wurden, gaben andere Resultate. Man theilte den Zeug nach der Behandlung mit Kalk in zwei Theile und passirte die eine Hälfte Nr. 1 durch Säure, um nochmals die Wirkung dieser Passage gegen die andere Hälfte Nr. 2, welche nicht gesäuert wurde, zu vergleichen.

Es wurde dann ein Stück von dem gesäuerten Theile Nr. 1 und dem nicht gesäuerten Nr. 2 zwei Mal mit Aetznatron von 1° 4 Stunden lang gelaugt, und andererseits das gesäuerte Nr. 3 und das ungesäuerte Nr. 4 zwei Mal mit kohlensaurem Natron von 1½° 4 Stunden lang.

Auch bei diesen Versuchen schwamm wieder Kalkseife auf der Aetzlauge, während die kohlensaure Natronlauge, als sie auf den Siedepunct kam, wie ein Seifenbad stieg.

Nach dem Färben mit Krapp hatte man folgende Resultate:

Nr. 1, welches mit Aetznatron gelaugt und nach der Behandlung mit Kalk durch Säure passirt worden war, zeigte sich schwach eingefärbt.

Nr. 2, welches mit Aetznatron gelaugt, aber nach der Behandlung mit Kalk nicht gesäuert worden war, hatte dunkle rothe Streifen.

Nr. 3, welches mit kohlensaurem Natron gelaugt und gesäuert worden war, hinterliess nach vollständiger Reinigung keine Spur einer rothen Färbung mehr.

Nr. 4, welches mit kohlensaurem Natron gelaugt, aber nicht gesäuert worden war, war noch eingefärbt, aber weniger als Nr. 2.

Durch Laugen mit kohlensaurem Natron erhält man also nach vorgängiger Behandlung der Stücke mit Kalk bei frischen Fettflecken sowohl als bei 8 Tage alten ein ohne allen Vergleich besseres Resultat, als durch Aetznatron.

Bei einigem Nachdenken über das Verhalten der kohlensauren Alkalien zu den Kalkseifen hätte man schon durch die Theorie gefunden, dass kohlensaures Natron wirksamer sein muss als Aetznatron. Bei dem Laugen mit kohlensaurem Natron kann sich nämlich durch doppelte Zersetzung einerseits kohlensaurer Kalk bilden, welcher sich auf den Zeug niederschlägt, und andererseits eine auflösliche Natronseife, und diese Zersetzung muss um so rascher erfolgen, je weniger die Kalkseife auf dem Zeuge fixirt ist; wenn sie aber auch noch so sehr darauf befestigt ist, kann man immer sicher sein, sie durch kohlensaures Natron vollkommen zu zersetzen, während sie sich selbst durch wiederholte Behandlung der Zeuge mit Aetznatron nicht vollständig wird entfernen lassen.

Mit Talg bedruckte Zeugstückchen, welche einen Monat lang liegen blieben, zuert an einem warmen und dann an einem feuchten Orte, wurden durch eine einzige Lauge mit kohlensaurem Natron nach vorgängiger Behandlung mit Kalk und Säuerung vollkommen von Fett gereinigt. Bei diesem Versuche hatte man sich offenbar den Bedingungen, unter welchen den Zeugen beim Weben Fette einverleibt werden, möglichst genähert, indem eine warme und feuchte Luft ihrer Vereinigung mit dem Gewebe am günstigsten ist.

Durch die Resultate beim Laugen mit Aetznatron überzeugte ich mich auch, dass der Talg auf Zeugstücken, welche nach dem Bedrucken einen Monat liegen blieben, sich mehr befestigt hatte, als auf solchen, welche erst 8 Tage aufbewahrt waren. Kohlensaures Natron beseitigte ihn nämlich von beiden vollständig, Aetznatron hingegen, welches das Fett weder den einen noch den anderen ganz entzog, gab bei den Probestückchen, welche einen Monat lang aufbewahrt worden waren, ein schlechteres Resultat, als bei denen, welche erst 8 Tage alt waren.

Für alle Fälle liefert also das kohlensaure Natron dem Bleicher ein vortreffliches Mittel zur Entfernung frischer und alter Fettflecken aus den Stücken; um damit gute Resultate zu erhalten, muss man aber auch die Laugoperationen und besonders die Kalklauge gut leiten, damit ihre Wirkung eine vollständige und gleichförmige ist, was sich in Kufen, worin eine grosse Masse von Stücken über einander gehäuft wird, nur

schwer bewerkstelligen lässt, besonders mit einem so wenig löslichen Alkali, wie der Kalk; in diesem Falle würde nämlich nicht überschüssige Kalkmilch, sondern blos ein Kalkwasser auf die Stücke wirken, so dass man am Ende nicht nur keine besseren Resultate als mit Aetznatron, sondern im Gegentheil noch schlechtere erhielte. Auf ähnliche Art kommen oft die besten Verfahrungsarten bei Einigen in Misscredit und ausser Gebrauch, während sie von Anderen, besser verstanden, mit Erfolg angewandt werden.

Die Kalklauge muss also, als die wesentlichste Operation beim Laugen mit kohlensaurem Natron, wohl verstanden werden; man darf nur wenige Stücke auf einmal in Arbeit nehmen und hat ihr Aufeinanderdrücken zu vermeiden. Wiederholt man diese Operation öfter, so kann sie auch in kürzerer Zeit beendigt werden. Sie wird um so besser gelingen, je mehr der Zeug mit dem Kalk in Berührung kommt; ich zweifle aber sehr, ob sie bei der Art, wie man die Kalklauge in unseren Bleichereien gewöhnlich giebt, gute Resultate liefern kann.

Um die Wirkung des kohlensauren Natrons auf die fixirten Fette noch genauer kennen zu lernen, laugte ich einen für Türkischroth geölten Kattun mit Kalk, säuerte ihn dann und kochte ihn zuletzt zwei Mal mit kohlensaurem Natron von $1\frac{1}{2}^0$ aus. Die erste Sodalauge gab nach dem Erkalten eine dicke vollkommene Seife; die zweite zeigte kaum noch Spuren fettiger Substanz. Man gab hierauf ein Säurebad und färbte eine Probe in Krapp aus; der Grund färbte sich nicht mehr als eine vergleichsweise gefärbte Probe von nicht geöltem, gelaugtem Zeuge; doch waren noch Andeutungen eines Rückhalts von etwas unzersetzter Kalkseife vorhanden. Man gab also dem Zeuge ein schwaches Chlorkalkbad, dann ein Säurebad, worauf man wieder eine Sodalauge und dann nochmals Behandlung mit Chlorkalk und Säure folgen liess; beim nunmehrigen Ausfärben war der Grund des geölten Zeuges von vollkommen gleicher Weisse mit dem des nicht geölten Zeuges.

Ein anderer entscheidender Versuch wurde mit einem schon vor ziemlich langer Zeit gewebten Stücke gemacht, welches vom Weben Fettflecken hatte; man bedruckte es noch mit Trokkenöl, welches man in der Wärme in dasselbe eintrocknete, und mit Fettflecken, über die man ein heisses Eisen passirte. Man

gab ihm nun: 1) eine trübe Kalklauge während 4 Stunden; 2) ein ½stündiges laues Säurebad von 1° B.; 3) eine Lauge mit kohlensaurem Natron von 1½°, während 4 Stunden; 4) noch eine solche und 5) ein Säurebad. Eine ausgefärbte Probe zeigte nun kein Fett mehr, aber der Grund war nicht weiss genug. Man liess daher 6) noch ein schwaches Chlorkalkbad und Säure von 1°; 7) ein 4stündiges Laugen mit kohlensaurem Natron von 1½° und 8) ein Chlorkalk- und Säurebad wie bei Nr. 6 folgen. Beim nunmehrigen Ausfärben war der Grund schön weiss und alle Fettflecken ohne Ausnahme entfernt.

Aus diesem Versuche dürfte wohl mit Gewissheit hervorgehen, dass man beim Bleichen durch das kohlensaure Natron nach vorhergegangener Kalklauge ohne allen Vergleich bessere Resultate erhält, als mit dem jetzt allgemein gebräuchlichen Aetznatron, es mag nun letzterem eine Kalklauge vorangehen oder nicht. Dieser günstige Erfolg hängt aber ganz davon ab, dass die Kalklauge den Zeugen auf eine geeignete Weise gegeben wird, so dass alles auf ihnen befindliche Fett in Kalkseife verwandelt wird. Auch müssen sie nothwendig *nach der Kalklauge auf geeignete Weise gesäuert werden.* Man sollte glauben, dass ein Säurebad nach der Behandlung mit Kalk die gebildete Kalkseife zersetzen und also den Effect der Kalklauge wieder aufheben müsste. Die Sache verhält sich aber anders; durch die Kalklauge wird nämlich das Fett in eine Kalkseife mit überschüssiger Basis verwandelt, und dieser gebundene Kalk wird nebst dem freien, welchen die Zeuge ungeachtet des Auswaschens noch immer enthalten, hinreichend sein, um das kohlensaure Natron während des Laugens zu zersetzen, so dass es zu Aetznatron wird, wo dann die Resultate sich den mit Aetznatron direct erzielten mehr oder weniger nähern; auch lieferte mir bei allen meinen Versuchen, wo ich nach der Kalklauge kein Säurebad anwandte, das kohlensaure Natron nicht viel bessere Resultate, als das Aetznatron.

Ich habe mich auch durch Versuche überzeugt, dass das Säurebad der Kalkseife nicht zu viel Kalk entzieht, wenn man es weder zu stark noch zu warm und nicht zu lange anwendet. Man giebt es daher am besten beinahe kalt und setzt die Passage nur einige Stunden fort. Diess waren wenigstens die Umstände bei meinen Versuchen im Kleinen, und die Erfahrung

muss uns nun belehren, welche bei der Operation im Grossen die günstigsten sind. Während dieses Säurebads zeigt sich nie eine Spur von freiem Fett auf der Flüssigkeit, sondern man bemerkt höchstens bei schwer aufgedruckten Fettstreifen Theilchen mechanisch losgerissener Kalkseife.

Ich habe oben gesagt, dass sich in dem Zeug bei dem Laugen mit kohlensaurem Natron, welches auf die Säurepassage folgt, kohlensaurer Kalk festsetzt, welcher durch Zersetzung der Kalkseife mittelst des kohlensauren Natrons entsteht; die Kalkseife war also bei meiner Operationsweise durch die Säure nicht zersetzt worden, denn sonst könnte man sich das Vorhandensein von kohlensaurem Kalk nicht erklären.

Versuche, die mit Salzsäure anstatt Schwefelsäure angestellt wurden, lieferten eben so gute Resultate; bei der Salzsäure hat man nicht nur den Vortheil, dass sie mit dem Kalk ein sehr lösliches Salz bildet, sondern auch den, dass sie den Zeug weniger schwächt, wenn er nach dem Säurebad nicht hinreichend ausgewaschen wurde, was bei den Bleichern, welche gewöhnlich Schwefelsäure benutzen, nur zu oft der Fall ist.

Was nun den Chlorkalk betrifft, so ist bekannt, dass bei dem Verfahren mit Aetznatron eine zu zeitige Anwendung von Chlorkalk durch Säuerung und Fixation der Fettflecken schaden kann; diess habe ich in meinem ersten Bericht über das Bleichen hinreichend erwiesen, und aus demselben Grunde empfahl ich damals das Chlor erst nach einigen Laugen mit Alkali anzuwenden, um den Fettflecken vorher ihre löslichen Theile zu entziehen.

Das Chlor säuert aber nicht nur die Fettflecken, sondern beizt sie auch mit Kalk und verwandelt sie also in wahre Kalkseifen, welche der auf den Chlorkalk folgenden Säurepassage widerstehen. Wenn man dann mit Aetznatron laugt, so wirkt dasselbe also auf Kalkseifen, welche es nicht zu zersetzen vermag; es wird zwar bei wiederholter Anwendung der Kalkseife einen Theil fetter Säure entziehen, aber sie immer nur unvollständig zersetzen. Da hingegen bei dem Laugen mit kohlensaurem Natron die Hauptoperation gerade darin besteht, alle Fette in Kalkseifen zu verwandeln (was bei Anwendung von Aetznatron vermieden werden muss), so begreift man leicht, dass der Chlorkalk nicht nachtheilig wirken kann, so frühzeitig

man ihn auch anwenden mag. Auch haben mir neue Versuche über Fettflecken, die nach dem Verfahren mit kohlensaurem Natron gebleicht worden waren, bewiesen, dass der Chlorkalk, wenn man ihn unmittelbar nach der Kalklauge und selbst vor dieser Lauge anwendet, keine schlechteren Resultate liefert, als wenn man ihn erst nach den alkalischen Laugen giebt: in allen diesen Fällen wurden die Flecken vollkommen beseitigt. Bei dem Laugen mit kohlensaurem Natron kann man also die Chlorpassagen öfters wiederholen, als bei Anwendung von Aetznatron, und folglich ein reineres Weiss erzielen.

Ich habe im Verlauf meiner Versuche bemerkt, dass Zeuge, die vollkommen mit Alkali gebleicht wurden, jedoch ohne Anwendung von Chlor und ohne Auslegen auf die Wiese, sich im Krapp immer stark roth einfärben. Durch das Chlorkalk- und Säurebad wird aber diese Neigung des Bodens im Krapp anzuziehen, sehr vermindert. Es scheint also, dass das Chlor gewisse Theile des rohen Zeuges zu zerstören sucht, auf welche die Alkalien nicht wirken und die beim Krappfärben anziehen; dadurch erklärt es sich, warum bei Stücken, die nach verschiedenen Methoden gebleicht sind, die Böden so verschiedenartig im Krappbad einfärben, und warum man selbst bei demselben Bleichverfahren nach der Anzahl und Dauer der Chlorpassagen so verschiedenartige Resultate in dieser Beziehung erhält.

Bisweilen färbt sich auch der Grund deswegen stärker ein, weil man die Stücke nach den verschiedenen Bleichoperationen nicht hinreichend walkte, wovon man sich leicht im Kleinen überzeugen kann, wenn man ein Zeugstückchen nach jeder Lauge und Passage von Grund aus reinigt und dagegen ein anderes blos in Wasser auswäscht; letzteres wird sich im Krappbade viel stärker einfärben, obgleich die Fettflecken von beiden Zeugstückchen vollkommen beseitigt worden sind.

Das Bleichverfahren von Dana besteht aus folgenden 11 Operationen:

1) Sengen; 2) 24 bis 36stündiges Einweichen in lauem Wasser; 3) 12stündiges Kochen mit Kalk, im Winter 70 bis 80 Pfund, im Sommer 60 Pfund; 4) 20stündige Behandlung mit einer Lauge von 80 Pfund Potasche; 5) 6stündiges Chlorkalkbad von $\frac{1}{2}^{0}$ Baumé, Abtropfen und 6stündiges Schwefelsäurebad von $2\frac{1}{2}^{0}$ B.; 6) 15stündiges Laugen mit 60 Pfund

Potasche; 7) Säurebad wie Nr. 5; 8) 15stündiges Laugen mit 40 Pfund Potasche; 9) Säurebad wie Nr. 5; 10) 10stündiges Laugen mit 30 Pfund Potasche; 11) Chlorkalkbad von $2\frac{1}{2}^{0}$ B., Auswaschen und Passiren durch Schwefelsäure von 3° B. Im Sommer fallen die Operationen Nr. 8 und 9, in den heissesten Tagen wohl auch Nr. 10 weg.

Man wendet die beste käufliche Potasche (oder auch calcinirte Soda, dann aber $\frac{1}{5}$ weniger) an, welche man in kochendem Wasser bis zur Sättigung auflöst, erkalten und absetzen lässt, die gesättigte Lösung abzieht und im Laugbottich dann noch mit so viel Wasser versetzt; dass das Ganze 250 Gallons von 4° B. ausmacht. Zum ersten Laugenbade bringt man 500 abgetropfte Stücke Zeug in den Bottich, welcher dann 604 Gallons Wasser enthält; dann lässt man Dampf hinein; durch die Verdichtung desselben vermehrt sich die Wassermenge um 146 Gallons, so dass das Gesammtvolum der Flüssigkeit gewöhnlich 1000 Gallons von 2° Baumé beträgt. Vom Beginn des Kochens (2 Stunden nach dem ersten Einlassen des Dampfes) fängt man an, die Dauer des Laugens zu rechnen; von da an vermehrt sich auch die Wassermenge nicht mehr, weil sich der Zufluss des Dampfes und der Abgang durch den Austritt desselben aus dem Bottich ziemlich gleich bleiben.

Hr. Dana hat öfters die rückständigen Flüssigkeiten von den Laugoperationen untersucht. Er fand, dass nur nach der ersten, selten noch nach der zweiten Lauge fettige Säuren in der Flüssigkeit vorhanden sind. Das nach dem Laugen in der Flüssigkeit noch vorhandene freie Alkali beträgt nach der ersten Lauge 83,45 p. C. des angewendeten Alkali, nach der zweiten 93,45 und nach der dritten 97 p. C. In dem Rückstande des ersten Laugenbades findet sich keine Spur freien, unveränderten Fettes. In dem Moment, wo das Kochen beginnt, enthält das Bad eine beträchtliche Menge einer humusartigen Substanz, welche in geringerer Menge auch in den späteren Laugen vorkommt und wahrscheinlich ein Product der Einwirkung des Alkali auf die Baumwollenfaser ist.

Die so behandelten Zeuge werden mit Krapp gefärbt und dann zwei Mal durch Seife passirt; zu jeder Passage nimmt man 500 Gallons Wasser von 82° C. (66° R.), welche für 50 Stücke $2\frac{1}{2}$ Scheffel Kleie und ein Pfund Seife enthalten;

hierauf werden die Stücke durch ein schwaches kochendes Chlorkalkbad passirt. Die weissen Gründe sind dann vortrefflich, den englischen gleich, aber den französischen an Reinheit der Weisse etwas nachstehend. Fettflecken sind nirgends zu bemerken, und in so fern ist der Zweck vollständig erreicht.

Wir haben gesehen, dass die Herren Dana und Prince unmittelbar nach der Kalklauge, ohne eingeschobenes Säurebad, eine Lauge mit kohlensaurem Kali (Potasche) folgen lassen, worauf ein schwaches Chlorkalk- und ein Säurebad gegeben wird. Erst dann wird zum zweiten Mal mit Potasche gelaugt. Bei dieser Operationsweise sind sie auch ohne ein Säurebad nach der Kalklauge anzuwenden, sicher, dass die Fettflecken wenigstens bei dem zweiten Laugen beseitigt werden. Doch bemerken sie, dass sie nur selten Spuren von Fett in der zweiten Lauge fanden: diess kann daher kommen:

1) weil ihre Zeuge wenige Tage nach dem Weben schon gelaugt wurden und man zur Schlichte Fischthran benutzt, welcher vielleicht eine geringere Verwandtschaft zur Baumwolle als der Talg hat;

2) dass sie sie nach der Behandlung mit Kalk zwei Mal waschen, und also besser von Kalk reinigen.

Der Umstand, dass sie schon nach der ersten alkalischen Lauge ein Chlorbad geben, kann nach meinen Beobachtungen bei Anwendung *kohlensaurer* Alkalien nicht schaden. Sie wenden auch mit Recht zuerst eine ganz starke Lauge an, nämlich 80 Pfund Potasche auf 500 Stücke *), und dann immer weniger Potasche, so dass auf die vierte Lauge nur 30 Pfund davon kommen. Auch bemerken sie, dass für Fayenceblau zwei Potaschelaugen immer hinreichend sind und dass sich nie eine Spur Fett auf solchen Stücken zeigte; im Sommer genügen ihnen diese zwei Laugen sogar zur Erzielung eines vollkommenen Weiss.

Wir sind diesen Herren für ihre Mittheilung sehr verbunden, denn die Bleicher haben dadurch eine neue und sehr wichtige Thatsache kennen gelernt, welche sonst vielleicht noch lange unbekannt geblieben wäre.

*) Das Stück ist 30 Yards lang, 30 Zoll breit und 5 bis 6 Pfd. (avoir du poids) schwer.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) Auszug aus dem Programme der holländischen Societät der Wissenschaften zu Harlem, für das Jahr 1837.

Die Societät hat ihre 85. Sitzung am 20. Mai gehalten. Sie hat die goldne Medaille und überdem eine Gratification von 150 holländischen Gulden einer deutschen Abhandlung zuerkannt über die Bastardpflanzen, welche durch künstliche Fructification erhalten werden, indem man gewisse Pflanzen durch den Pollen anderer Arten befruchtet. Der Verfasser war Carl Friedrich Gärtner, Doctor der Medicin zu Calve in Würtemberg.

Eine französische Beantwortung der geologischen Frage Nro. XII des vorjährigen Programms war zu spät eingegangen.

Die Gesellschaft hat es für gut erachtet, die folgenden 7 Fragen zu wiederholen zur Beantwortung

vor dem ersten Januar 1839.

I. Der *Schwefel* ist, wenn man die Art seines natürlichen Vorkommens in Betracht zieht, in sehr verschiedenen Localitäten und Begleitungen angetroffen worden, von denen einige der Vermuthung Raum gegeben haben, dass diese Substanz in anderer Weise entstanden sei, als die meisten Mineralien, oder dass sie wohl gar von organisirten Körpern abstamme; die Societät verlangt daher: „eine Naturgeschichte des *Schwefels*, vorzüglich in Hinsicht auf dessen Lagerung, so wie auf die verschiedenen Verbindungen und Beziehungen, in welchen er sich hier darbietet; und was lässt sich von diesem Allen, in

Betreff des Ursprungs und der Entstehung des Schwefels in der Natur, herleiten?“

II. Da die Fortschritte der Chemie eine grosse Anzahl on Processen kennen gelehrt hat, durch welche, bei Behandtng und Veränderung sehr verschiedenartiger Stoffe, Zucker zeugt werden kann, so wird gefragt: „Welches sind die erschiedenen Substanzen, aus denen durch chemische Operaonen sich Zucker erzeugen lässt? Welche verschiedene Arten lchen künstlichen Zuckers giebt es, und welches ist die beste ethode zur Erzeugung eines jeden? Welche Art dieser Zuker ist die nützlichste und am meisten geeignet, die Stelle des ohrzuckers und anderer gebräuchlicher Zuckerarten zu ertzen?“

III. „Welches sind die verschiedenen Arten von Thieren, e. das Pfahlwerk und andere Holzarbeiten in der Umgebung aserer Küsten und Deiche an mehreren Orten durch Zerbohren ernichten? Welches die Naturgeschichte und die Anatomie erselben? Welches die bis jetzt angewandten Mittel, um den Verwüstungen zu verhindern? Bieten endlich fernerweite, eren Naturgeschichte und vergleichende Anatomie betreffende, orschungen vielleicht ein Vorbauungs-Mittel dar, welches orzüglicher ist, als die bereits bekannten?“

Die Gesellschaft wünscht keinesweges, dass man als Antwort f ihre Fragen das schon Bekannte wiederhole. Sie verlangt gerade Gegentheile, dass durch neue Untersuchungen die Lücken bei den itoren ausgefüllt werden.

IV. Eine überaus grosse Menge verschiedener Gase enteicht mit den Quellen fast in allen Ländern dem Schoosse der rde. Diese Gase sind an mehreren Orten aufgefangen und eprüft worden. — Die Societät verlangt nun: „Dass diese rüfung auf die Quellen im Königreiche der *Niederlande* ausedehnt werde. Sie wünscht, dass man durch genaue Unterchungen und durch alle Hülfsmittel der Physik und Chemie ch die Ueberzeugung verschaffe, ob die Wasser unserer Quelen bei ihrem Hervortreten aus der Erde wirklich von Gasen egleitet werden, und dass man im Bejahungsfalle die Zusamensetzung dieser Gase erforsche?“

V. Die Forschungen des Dr. Rathke haben bewiesen, ass die Wasserkrebse, nachdem sie das Ei verlassen haben,

keinen bedeutenden Verwandlungen mehr unterworfen sind, während die Krabben, nach den wichtigen Entdeckungen des Herrn Thomson, ihren vollkommenen Zustand erst erlangen nach einem Durchgange durch mehrere Zwischen-Zustände. — Dieser grosse Unterschied zwischen zwei einander so nahe stehenden Thiergattungen hat die Aufmerksamkeit der Societät auf sich gezogen. — Sie verlangt, dass man fernere Untersuchungen in dieser Hinsicht anstelle, und in Folge dessen eine, von genauen Abbildungen begleitete, Beschreibung der Entwicklung einer oder mehrerer Krabben-Arten, von dem Auskriechen aus dem Eie bis zum vollkommen entwickelten Zustande gebe.

VI. Nach einigen Botanikern sollen sich Algen von sehr wenig zusammengesetztem Baue, unter günstige Bedingungen versetzt, zu sehr verschiedenen und auf der Stufenleiter der organischen Wesen viel höher stehenden Geschlechtern angehörigen Pflanzen entwickeln, obwohl dieselben Algen, in Ermangelung dieser günstigen Umstände, befruchtet würden und sich in ihrer ursprünglichen Form wieder erzeugten. — Die Societät ermisst: „Dass, wenn man diese Beobachtungen gegen jede Kritik sicher stellen und den Uebergang zweier organisirten Körper in einander mit Gewissheit beweisen könne, ein unermesslicher Vorschritt in dem Studium dieser Körper gemacht sein würde;“ sie verlangt daher: „dass man diese Beobachtungen mit der grössten Sorgfalt wiederhole, dass man sie auf andere Vegetabilien ausdehne, welche noch nicht von diesem Gesichtspuncte aus untersucht worden sind, und dass man endlich durch genaue Beschreibungen und detaillirte Abbildungen die Wahrheit oder die Falschheit dieses Ueberganges zweier organisirter Körper in einander beweise.“

VII. „Welches sind die Substanzen, deren physische Eigenschaften verschieden sind, obwohl die chemische Zusammensetzung derselben durchaus dieselbe ist, vorausgesetzt, dass sie die nämlichen Elemente, in gleicher Zahlenmenge und in gleicher Weise mit einander vereinigt, enthalten.“

Die Societät stellt für dieses Jahr die folgenden 6 Fragen auf zur Beantwortung

vor dem ersten Januar 1839.

I. Da mehrfache Versuche, besonders die von Hrn. Becquerel, den Einfluss kennen gelehrt haben, welchen di

lectricität und andere physische Kräfte auf die Bildung der rystalle selbst von solchen Körpern ausüben, deren Krystalliition man bis jetzt kaum zu erklären vermochte, wie z. B. es Quarzes und anderer sehr harter Mineralien; in Berückchtigung ferner, dass die Kenntniss aller Umstände, welche ir Krystallbildung der Mineralien beitragen, zur Erklärung erschiedener Puncte der Geologie muss dienen können, fragt an: „Welches sind die Beobachtungen und Versuche, die den influss der Electricität, des Magnetismus, der Wärme und des ichtes auf die Krystallisation des Quarzes und anderer in Waser unlöslicher Mineralien beweisen, und welche zugleich über e übrigen der Krystallisation günstigen Umstände Aufschluss eben?"

Die Societät wünscht diesen Gegenstand durch neue Versuche läutert zu sehen.

II. Da die Annahme einer freiwilligen Erzeugung der fusorien und anderer kleinen Thiere durch die wichtigen und ahlreichen Beobachtungen des Herrn Prof. Ehrenberg über e Organisation und Reproduction derselben sehr beschränkt und ım Theil widerlegt worden ist, so stellt die Societät die Frage ıf: „Welches sind die Thiere, von denen man ehemals eine ermehrung ohne Befruchtung annahm, deren Erzeugung durch eschlechtliche Vereinigung aber jetzt hinreichend bewiesen ist? Velches dagegen sind die Thiere, deren Erzeugung ohne voringige Befruchtung man jetzt noch annehmen darf? Welche nsicht hat man vorzüglich nach dem jetzigen Stande der Zoogie von der Entstehung der Eingeweidewürmer zu fassen?"

III. Bis zu welchem Puncte kennt man, und wie weit nd sie zulässig, jene physischen Kräfte, welche Herr Durochet entdeckt zu haben glaubt, und die er mit dem Namen *Endosmose* und *Exosmose* bezeichnet hat in dem Werke: *Agent immédiat du mouvement vital, dévoilé dans la nature t dans son mode d'action chez les végétaux et chez les animaux.* Paris 1826? Siehe auch Ann. d. chim. et de phys. 35 p. 393 und t. 27.

Die Societät wünscht den Gegenstand so weit als möglich durch eue Versuche erläutert zu sehen.

IV. Man hat mehrmals beobachtet dass einige lebende flanzen unter gewissen Umständen ein phosphorisches Licht

entwickelten; es gehören hierher: Tropaeolum, Calendula, Lilium bulbiferum, Tagetes, Euphorbia phosphorea, Rhizomorpha u. s. w. Die Societät verlangt: dass man durch eigens angestellte Versuche das Phänomen aufzuklären und zu bestimmen suche, was von den darüber berichteten Erfahrungen zu halten ist, welches die Umstände sind, unter denen die Erscheinung Statt findet, und welches ihre Ursache ist?

Siehe Acta suecica 1762 und 1768. — Ingenhouss Versuche mit Pflanzen 79, 151. Nees v. Esenbeck und Bischof Nov. act. Leop. Car. II. 605. — L. v. Treviranus Zeitschrift für Physiolog. III. 261. Martius, Reise nach Brasilien II. 726. Flora 1837. p. 8.

V. Welches sind die fossilen Thier- und Pflanzenreste, die sich in den verschiedenen Schichten des Bodens von Holland finden, mit Ausnahme der Umgegend von Mastricht? Was lehren sie uns in Bezug auf das relative Alter und die allmählige Entstehung (Succession) dieser Schichten, so wie über die Veränderungen, welche der Boden dieses Landes in der Vergangenheit erlitten hat?

VI. Was lehrt uns die Erfahrung über die Ursachen der heftigen Orkane, wie die, welche den 9. November 1800 und den 29. November vorigen Jahres sich ereigneten? Sind diesen beiden Stürmen, und anderen früheren, Erscheinungen vorangegangen, welche ihre Ankunft anzeigten? Welches war die Ausdehnung, in welcher der Sturm vom 29. November vorigen Jahres mit gleicher Heftigkeit, so weit man aus den Wirkungen schliessen kann, wie in diesem Lande, herrschte? Welches sind die Theile von Europa, wo er früher, so wie die, wo er später wahrgenommen wurde, und was kann man daraus über den Lauf schliessen, den er genommen hat? Weiss man aus sicheren Nachrichten, dass solche heftige Stürme zu gleicher oder fast gleicher Zeit an verschiedenen und weit von einander entfernten Puncten der Erde Statt gefunden haben? Welches sind die eigenthümlichsten und merkwürdigsten Erscheinungen, welche man während des letzten Sturmes beobachtete?

Der Beantworter hat die Schriften und andere authentischen Quellen, deren er sich bei der Beantwortung bediente, anzugeben.

Die Societät erinnert, dass sie in den vergangenen Jahren noch 16 Fragen*) zur Beantwortung aufgestellt hat, die das Programm

*) Siehe d. J. 1836. Heft 16. (Bd. 8. S. 574—580.)

wiederholt. Da aber die Beantwortung derselben noch vor dem 1. Januar 1838 erfolgen muss, so lassen wir dieselben hier, so wie die historische Frage, weg.

Der Preis für eine recht genügende Beantwortung einer jeden dieser Fragen ist eine Goldmedaille im Werthe von 150 fl. und überdiess eine Gratification von 150 holländischen Florins, wenn die Antwort deren würdig erachtet wird. Man muss die Antwort, leserlich geschrieben, in holländischer, französischer, englischer, lateinischer oder deutscher Sprache (mit lateinischen Schriftzügen) abgefasst, und nach üblicher Weise mit verschlossenem Zettel versehen, portofrei einsenden an Hrn. Van Marum, beständigen Secretär der Societät.

---

2) *Ueber Antimon-Wasserstoffgas, nebst Bemerkungen über Marsh's neue Methode, das Arsenik zu entdecken* *).

Von

L. Thompson.

(Phil. Magaz. Mai 1837.)

Diese neue Verbindung hat ein besonderes Interesse wegen der grossen Aehnlichkeit, welche sie in vieler Hinsicht mit dem Arsenikwasserstoffgase hat. Um das Gas in der grössten Reinheit zu erhalten, schmolz ich gleiche Gewichtstheile Zink und Antimon zusammen und behandelte die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist zwar nicht vorwurfsfrei, entspricht aber dem Zwecke im Allgemeinen. Das so bereitete Antimonwasserstoffgas ist farblos und entzündlich, es explodirt heftig, wenn es mit gleich viel Sauerstoff, Chlor oder atmosphärischer Luft gemengt und durch den elektrischen Funken oder eine Flamme entzündet wird. Sein Geruch ist eigenthümlich und nähert sich dem des Arsenikwasserstoffgases. Wird ein Strom desselben an der freien Luft entzündet, so brennt er mit blasser bläulichgrüner Flamme, der des brennenden Arsenikwasserstoffgases ähnlich, und giebt einen dichten weissen Dampf, der sich an kalten Körpern als ein halbkrystallinisches Oxyd absetzt, woraus eine neue Aehnlichkeit der

*) Vergl. d. J. Bd. XI. S. 247.

beiden Gase sich ergiebt. Wird ein Stück kaltes Glas oder Porcellan in die Flamme gehalten, so setzt sich eine metallische Kruste darauf ab. Bedient man sich aber einer Glasröhre, so bildet sich das metallische Häutchen an den der Flamme zunächst gelegenen Theilen, und weiterhin setzt sich weisses Oxyd ab. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass diese Erscheinungen fast genau mit denen übereinstimmen, welche das Arsenikwasserstoffgas darbietet. Obgleich ein geübtes Auge einige Verschiedenheiten zwischen den beiden Metallen wahrnimmt, indem das Antimonhäutchen mehr silberglänzend und metallisch erscheint, so ist die Unterscheidung doch nicht leicht, denn ein dünnes Häutchen von Antimon ähnelt mehr dem Arsenik und eine dicke Arsenikkruste hat das metallische Ansehn des Antimons. Wird Schwefelwasserstoffgas über die Oxyde beider Metalle geleitet, so wird das Antimonoxyd dunkler gelb als das des Arseniks, aber diess ist gleichfalls trüglich, denn eine geringe Menge Antimon giebt kein dunkleres Gelb als Operment, und wenn etwas metallisches Arsenik in dem arsenikalischen Oxyde enthalten ist, so bildet sich ein Antheil Realgar und giebt dem Producte eine dunkle Färbung. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak dient nicht besser zur Unterscheidung, denn eine grosse Menge Antimonoxyd giebt einen weisslich grünen Niederschlag, den man leicht für Scheele'sches Grün halten könnte. Die beiden Metalle können indessen unterschieden werden, wenn man einen Tropfen Salpetersäure auf die Krusten bringt, sie lösen sich auf und geben in beiden Fällen beim Abdampfen zur Trockne ein weisses Pulver. Man setzt dann einige Tropfen einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silber hinzu und setzt das Ganze den Dämpfen eines mit Ammoniak befeuchteten Stöpsels aus. Die Antimonauflösung giebt dann einen dichten weissen Niederschlag, die von Arsenik dagegen die bekannten canariengelben Flocken. Ich ziehe diese Methode der Anwendung des Silbersalzes der des salpetersauren Silberoxyd-Ammoniaks vor, denn der geringste Ammoniaküberschuss zerstört die Farbe; bei sorgfältiger Beobachtung des einwirkenden Ammoniakdampfes aber wird die erforderliche Quantität sehr leicht getroffen.

Zu blosen Proben braucht man die Legirung von Zink und Antimon nicht anzuwenden, da das Gas, welches von einem

ran Brechweinstein oder einem trocknen Oxyde oder Salze es Antimons mit verdünnter Schwefelsäure und Zink sich ent-ickelt, eine Menge metallischer Krusten giebt; schon ein Tro-en Brechwein giebt ein deutliches Häutchen.

Es ergiebt sich hieraus, dass die von **Marsh** angegebene ethode keineswegs ganz zuverlässig ist und sie wenigstens cht allein die Gegenwart von Arsenik beweisen kann, wenn e auch übrigens sehr schätzbar bleibt.

---

3) *Arsenikprobe.*

Die von **Marsh** angegebene und in diesem Journal Bd. XI 247 und in der vorstehenden Notiz besprochene neue Methode das rsenik auszuscheiden, ist nun von mehreren Seiten, besonders ich von Dr. **Mohr** und Prof. **Liebig** geprüft und sehr zweck-ässig befunden worden *).

Dr. **Mohr** macht dabei auf die Veränderungen aufmerksam, elche in der Wasserstoffgasflamme vor sich gehen, wenn das itwickelte Gas Arsenik enthält. Reines Wasserstoffgas aus ner Spitze ausströmend, und entzündet, zeigte die bekannte attleuchtende Flamme und beschmutzte einen daran gehaltenen orcellanscherben gar nicht. Ohne die Flamme auszulöschen, urden einige Tropfen einer sehr verdünnten Auflösung von rsenik in Salzsäure in die Flüssigkeit gegossen, aus welcher ch das Gas entband; in demselben Momente wurde die Flamme ellblau, stiess dicke Dämpfe von arseniger Säure aus und ein die Flamme gehaltener Porcellanscherben wurde mit einem hr starken Arsenikanflug belegt. Wenn die Menge der ar-enigen Säure bedeutend ist, z. B. $1/_{1000}$ der Flüssigkeit be-ägt, so ist die ganze Flamme hellblau, und lässt man sie län-ere Zeit gegen dieselbe Stelle des Porcellans wirken, so wird ie Arsenikkruste so dick, dass sie sich krümmt und ablöst.

Als das Zink, welches zu dem Versuche gedient hatte, ut gewaschen und dann mit reiner Säure übergossen worden ar, brannte das Gas noch immer blau und zeigte Arsenikge-ilt. Man muss demnach zur Anstellung des Versuches jedes Ial neues Zink anwenden.

Um das Arsenik in der Flamme zu erkennen, ist das Dar-

*) Annal. d. Pharm. August 1837. 217.

überhalten eines Stücks Porcellan oder einer emaillirten Ofenkachel das beste, und dem Glimmer oder Glase vorzuziehen, da diese wegen ihrer Durchsichtigkeit sehr feine Nüancen nicht erkennen lassen, die auf dem weissen Grunde noch stark hervortreten.

Wenn der Arsenikgehalt abnimmt und nur noch $\frac{1}{8000}$ bis $\frac{1}{10000}$ beträgt, so ist nur noch die Spitze der Flamme gefärbt, und erscheint grünlichgelb und undurchsichtig.

Arseniksäure und ihre Salze werden auf dieselbe Weise wie die arsenige Säure reducirt.

Reines Zink mit einer wässrigen Auflösung von arseniger Säure gekocht, bekommt braune Flecken und überzieht sich mit metallischem Arsenik. Wird es dann nach dem Abwaschen mit Wasser in Salzsäure gekocht, so giebt es arsenikhaltiges Wasserstoffgas; diess ist der Grund, weshalb man das Zink nicht zwei Mal zu demselben Versuche anwenden darf.

Arseniksäure uud Zink gaben sogleich Arsenikwasserstoffgas, während sich das Zink mit einem arsenikhaltigen Ueberzuge bekleidete.

Um den Grad der Empfindlichkeit der Reaction zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe angestellt.

1 Gran arseniger Säure in 6 Unzen verdünnter Säure (2880fache Verdünnung) gab eine blaue Flamme und sehr starken Anflug von Metall.

$\frac{1}{2}$ Gran in 8 Unzen schwacher Säure (7680fache Verdünnung) gab eine schwach bläuliche Flamme und auch sehr starken Anflug von Arsenik auf einem Porcellanteller.

$\frac{1}{16}$ Gran Arsenik mit 4 Unzen Säure (30720fache Verdünnung) gab eine sichtbar bläuliche Flamme und ziemlich starken Anflug.

Die 400000fache Verdünnung gab einen noch deutlichern schwarzgrauen Anflug.

Die 491520fache Verdünnung zeigte eben noch einen anfangs gelben, dann graulich werdenden Flecken.

Die halbmillionenfache Verdünnung scheint demnach die Gränze der sichern Reaction bei dieser Methode zu sein. Diese Empfindlichkeit ist so gross, dass die Versuche mit vieler Vorsicht angestellt werden müssen, um nicht durch die Reste eines vorhergehenden Versuches getäuscht zu werden. Der Verf.

hebt schliesslich den hohen Werth dieser Methode hervor, welche die Prüfungen auf Arsenik ausserordentlich erleichtert.

Aus den Bemerkungen des Hrn. Professor Liebig über Marsh's Methode entnehmen wir Folgendes:

Man könnte sich, bemerkt er, höchst nachtheiligen Täuschungen aussetzen, wenn sich in der Flüssigkeit, die man auf Arsenik prüft, fremde Metalle befinden. Löst man z. B. reines Eisen in Salzsäure auf, und lässt die Flamme des sich entwickelnden Wasserstoffgases auf eine Porcellanfläche strömen, so wird diese stets mit einem starken schwarzen Anflug bedeckt, den man in Gefahr kommen könnte für Arsenik zu halten, obwohl er nichts anderes als metallisches Eisen ist. Durch die Gasentwicklung werden nämlich unendlich feine Tröpfchen der Auflösung mit fortgerissen, und das darin enthaltene Eisenchlorür wird in der Flamme reducirt, es setzt sich auf dem Porcellan metallisches Eisen an, was zum Theil am Rande der Flamme zu Eisenoxydoxydul verbrennt; der Arsenikanflug lässt sich übrigens leicht hiervon unterscheiden; er verschwindet sogleich, wenn man ihn mit einem Tropfen Salpetersäure oder Schwefelammonium befeuchtet, während der Eisenanflug von der Salpetersäure nicht angegriffen und von dem Schwefelammonium schwarzgrün gefärbt wird. Diese Erscheinung zeigt sich selbst dann noch, wenn das Gas durch eine 12 Zoll lange, mit Kalihydrat in groben Stücken angefüllte, weite Glasröhre geleitet wird. Einigermaassen sicherer wird die Probe, wenn man das Gas durch eine lange, mit lockerer Baumwolle gefüllte Röhre gehen lässt. Alle schweren Metalle, namentlich das Antimon *), verhalten sich wie das Eisen, wenn es den Auflösungen beigemischt ist.

Vollkommen zuverlässig wird die Marsh'sche Methode, wenn man das Wasserstoffgas, was sich aus einer Flüssigkeit entwickelt, die arsenige Säure enthält, durch eine linienweite Röhre von schwerschmelzbarem Glase leitet, und eine Stelle derselben, etwa 2 Zoll vor der Oeffnung, wo das Gas ausströmt, durch eine Weingeistlampe zum Glühen bringt; man sieht allen Arsenik dann ausserhalb des glühenden Theils der Röhre als schwarzmetallisch glänzenden Ring sich anlegen; man

*) Vergl. d. vorhergehende Abhandlung.

hat nicht nöthig, die Gasentwicklung zu stürmisch zu machen, was sonst geschehen muss, um der Flamme eine gewisse Grösse zu geben; es ist im Gegentheil um so besser, je langsamer die Entwicklung Statt findet. Man hat hierbei den besondern Vortheil, dass die übergerissenen Theile fremder Metalle innerhalb des glühenden Theils reducirt werden, wo sich dann die Metalle als schwarze Ringe absetzen, welche durch schwache Glühhitze nicht wie das Arsenik weggetrieben werden können.

Ich habe, fährt der Verf. fort, einige Versuche angestellt, um das Arsenik aus dem Schwefelarsen auf eine ähnliche Weise zu reduciren, und sehr befriedigende Resultate erhalten. Alle Chemiker stimmen darin überein, dass die Abscheidung des Arseniks aus einer sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff am zuverlässigsten und vollkommensten geschieht, da namentlich nach der Methode von Val. Rose beim Kochen thierischer Materien eine Ammoniakbildung nie vermieden werden kann. Beim Sättigen des Alkalis mit Salzsäure bildet sich stets Salmiak, welcher die Fällung der arsensauren Kalksalze, wie man weiss, verhindert. Wenn man also, nach der Berzelius'schen Methode, aus einer solchen Flüssigkeit einen Schwefelniederschlag erhalten hat, so besteht die zu lösende Aufgabe nun darin, dass man aus demselben Arsenik mit allen seinen Eigenschaften zu erhalten sucht.

Wenn man diesen Niederschlag in Kalilauge auflöst, und der Flüssigkeit essigsaures Bleioxyd zusetzt, mit der Vorsicht, dass stets Alkali im Ueberschuss bleibt, so tritt der Schwefel des Arsensulfürs an das Blei, und aller Arsenik findet sich in der Auflösung als arsenige Säure. Man muss so lange von dem Bleisalze zusetzen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr giebt, d. h. bis alles Schwefelarsenik die erwähnte Zersetzung erlitten hat. Wird nun diese Flüssigkeit, ohne sie von dem Schwefelblei zu befreien, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, ein Zinkstreifen hineingelegt und das sich entwickelnde Wasserstoffgas langsam durch eine enge, an einer Stelle glühende Glasröhre geleitet, so bleibt der charakteristische Anflug des Arseniks als schwarzmetallischer Ring in dem kalten Theil der Röhre niemals aus. Diese Probe giebt selbst mit $\frac{1}{2}$ Milligramm Schwefelarsenik noch ein zuverlässiges Resultat. Auf diesem

Wege bleibt übrigens stets in der Flüssigkeit bei dem Zinke eine gewisse Quantität Arsenik zurück, welcher natürlich dieser Reaction entgeht. Als eine ganz zuverlässige Methode glaube ich, den Resultaten nach, die sie mir geliefert hat, in den meisten Fällen die folgende empfehlen zu können. Man löst den Schwefelniederschlag in Kalilauge, (ist seine Quantität so geringe, dass das Schwefelarsenik von dem Filter nicht abgelöst werden kann, so übergiesst man das Filter mit Kalilauge) und setzt dieser Auflösung so lange salpetersaures Silberoxyd hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit durch Essigsäure keinen gelben Niederschlag mehr fallen lässt; stets muss hierbei Kali im Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhanden sein. Hierbei entsteht unlösliches Schwefelsilber, alles Arsenik bleibt in der Flüssigkeit, als arsensaures Kali aufgelöst, man übersättigt sie nun schwach mit Salzsäure, scheidet sie alsdann durch Filtriren von dem Schwefel- und Chlorsilber, erhitzt sie zum Sieden, um die freie Kohlensäure zu entfernen, und übersättigt sie sodann mit Kalkwasser. Der Niederschlag ist arsensaurer Kalk, den man scharf trocknet, mit ausgeglühtem Kohlenpulver mengt und auf die bekannte Weise reducirt.

Anstatt die etwas saure Flüssigkeit mit Kalkwasser zu fällen, kann man sie auch geradezu zur Trockne im Wasserbade abdampfen, den Rückstand mit Kohle mengen und durch Glühen das Arsenik daraus erhalten. Anstatt des salpetersauren Silberoxyds lässt sich mit denselben Resultaten salpetersaures Kupferoxyd benutzen, nur muss man alsdann vor der Sättigung mit Salzsäure das Schwefelkupfer und Kupferoxyd abfiltriren.

---

4) *Ueber die Aufbewahrung frischer Gemüse.*

Von

BRACONNOT.

(Annal. d. chim. Fevr. 1837.)

Man wendet in der Regel zwei Mittel zur Aufbewahrung von Gemüsen in den Haushaltungen an, man übergiesst sie mit einer gesättigten Kochsalzauflösung, oder man setzt sie in gut verschlossenen Gefässen kürzere oder längere Zeit, je nach ihrer Natur, einer höhern Temperatur aus. Das letztere Mittel

hat nicht den Nachtheil, wie das erste, den Gemüsen einen Salzgeschmack zu ertheilen, aber wegen seiner Schwierigkeit oder der grossen Sorgfalt, die es erfordert, wird es in den Haushaltungen kaum zu etwas anderm als zur Aufbewahrung grüner Erbsen und einiger Früchte gebraucht. Dasselbe lässt sich auch in der That bis zu einem gewissen Grade dadurch ersetzen, dass man die gekochten und gut abgetropften Gemüse mit einer Schicht von gelinde geschmolzenem Fett oder Butter übergiesst. Allein die Gemüse nehmen dabei bisweilen einen unangenehmen Geschmack an, ohne Zweifel von etwas zurückgebliebener Luft herrührend, die sich schwer vollkommen ausschliessen lässt, überdiess ist die zur Bedeckung dienende Butter dann nicht mehr brauchbar. Um diese Uebelstände zu beseitigen, habe ich verschiedene Versuche angestellt, die aber zum grössten Theil erfolglos waren. So fand ich, im Widerspruche mit den Erfahrungen von Pringle, dass die verdünnten Alkalien statt die Fäulniss zu verhüten, sie vielmehr merklich beschleunigen. Ich versuchte auch die Säuren, unter welchen die schweflige Säure einige Hoffnung gab, da ihre fäulnisswidrigen Eigenschaften lange bekannt sind, und sie noch neuerlich von J. Davy zur Aufbewahrung anatomischer Präparate empfohlen worden ist. Sie hat auch vor den übrigen Säuren die Eigenschaft voraus, dass sie zu den organischen Geweben nur eine sehr schwache Verwandtschaft besitzt und dass die blose Wärme hinreicht, sie vollkommen zu verjagen.

Obwohl es mir indessen mit dieser Säure gelang, alle Arten von Gemüsen ohne Zersetzung längere Zeit aufzubewahren, so wurden doch diejenigen, welche eine festere Textur besizzen, allmählig so hart und so schwierig weich zu kochen, dass die Aufbewahrung derselben auf diese Weise nicht empfohlen werden kann. Dieses Hartwerden ist jedoch keine Wirkung der schwefligen Säure, sondern sie hängt von der Zeit ab. Man weiss in der That, dass frischgesammelte Gemüse viel schneller weich kochen, als nachdem man sie einige Tage der Luft ausgesetzt hat, selbst wenn man sie dabei mit Wasser besprengte. Um hierüber Gewissheit zu haben, füllte ich eine Flasche mit jungen Bohnen, die eben gepflückt worden waren, und setzte die Flasche, nachdem ich sie gut verschlossen hatte, im Wasserbade der Siedhitze aus. Nach einigen Monaten hatten sie

ihre schöne grüne Farbe behalten, aber fünfstündiges ununterbrochenes Sieden in gesalzenem Wasser vermochte nicht sie zu erweichen, diess gelang erst bei Anwendung einer verdünnten Kalilösung. Grüne Erbsen, auf gleiche Weise behandelt, geriethen in Gährung und liessen sich eben so schwer kochen. Die gelungenen Resultate, welche ich erhielt, sind folgende:

Den 1. Octbr. 1836 wurde ein Fass bis zu $^{3}/_{4}$ mit frischgesammeltem Sauerampfer (oseille) gefüllt und durch die Oeffnung ein Schwefeldocht an einem Eisendrahte eingebracht, dieser darin angezündet und das Fass verschlossen. Nachdem die Einwirkung einige Zeit gedauert hatte, wurde das Fass geschüttelt, um die Blätter mit der schwefligen Säure in Berührung zu bringen, die allmählig absorbirt wurde. Es wurde noch zwei Mal auf diese Weise geschwefelt. Das Kraut erschien dann, nachdem es sein Vegetationswasser verloren hatte, wie gekocht. Es wurde darauf in Töpfe gebracht, und diese mit Pergament verbunden in den Keller gesetzt. Der ganze Vorrath wurde im Laufe des Winters verbraucht, und was am 11. April noch übrig war, war vollkommen gut erhalten. Wenn man sich desselben bedienen will, braucht man es nur einige Stunden in Wasser weichen zu lassen. Das Kochen dauert nicht länger, als bei frischem Kraute, und der Geschmack ist eben so angenehm, wenn es auf gehörige Weise zubereitet worden ist.

Den 5. Juli wurde römischer Salat (laitue romaine ou chicon), der gebleudet und sehr zart war, der Wirkung der schwefligen Säure auf gleiche Weise ausgesetzt. Er absorbirte das Gas sehr rasch, reducirte sich auf ein geringes Volumen und verlor dabei sehr viel Wasser. Er wurde dann mit einem grossen Theile dieses Wassers in verbundenen Töpfen in den Keller gebracht. Wenn die so zubereitete Pflanze 12 Stunden in Wasser eingeweicht worden war, gab sie mehrmals im Winter ein sehr gutes Gericht bis zum 2. April, wo sie verbraucht war. Gewöhnlicher Salat und Endivien, ebenfalls durch Bedeckung gebleicht, gaben gleichfalls gute Resultate.

Den 19. Mai wurden Spargel, wie angegeben geschwefelt, sie erweichten sich dabei und gaben einen Theil ihres Wassers ab. Sie wurden in den Keller in verbundenen Töpfen gebracht und gaben dann im Winter ein sehr angenehmes Gericht.

Ein Theil wurde bis zum 7. April des folgenden Jahres aufbewahrt. Die Spargel wurden in Wasser 24 Stunden eingeweicht, dann in siedendes Wasser gebracht und in einem verschlossenen Topfe $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, denn so lange brauchten sie, um weich zu werden. Dieser Spargel hatte nach gehöriger Zubereitung ein sehr schönes Ansehen und wurde für sehr gut gehalten.

Man ersieht hieraus, dass man mit Hülfe der schwefligen Säure, in geeigneter Weise unter den angegebenen Umständen angewandt, ohne Mühe beträchtliche Mengen von Nahrungsmitteln würde aufbewahren können, um sie für die Hospitäler, die Marine u. s. w. zu verwenden. Man könnte zu diesem Behufe statt des Schwefeleinschlags eine Entwicklung gasförmiger schwefliger Säure durch andere Mittel bewirken. Allein ich muss es wiederholen, sie lässt sich nur bei zarten Vegetabilien anwenden, die sich leicht weich kochen lassen.

---

5) *Ueber gemischten Vitriol.*

In der Färberei bedient man sich bekanntlich häufig, besonders zum Schwarzfärben, eines kupferhaltigen Eisenvitriols, welcher unter dem Namen Baireuther- oder Adler-Vitriol, Admonter- Salzburger Vitriol in den Handel kommt und wovon jede Sorte ein ziemlich gleichbleibendes Verhältniss zwischen Eisen- und Kupfervitriol zeigt. Hr. Dr. Heeren *) hat Proben einiger dieser Vitriole analysirt, wobei sich ergab, dass der Gräfenthaler Vitriol auf $3\frac{2}{3}$ Eisenvitriol 1 Theil Kupfervitriol, der Goslarische dagegen auf 9 Theile Eisenvitriol nur 1 Theil Kupfervitriol enthielt. In letzterm ist überdiess ungefähr $\frac{1}{5}$ Zinkvitriol enthalten. Die Analyse gab nämlich:

1) in Goslarischem Vitriole:

18,60	Eisenoxydul	=	68,40	kryst. Eisenvitriol
2,36	Kupferoxyd	=	7,42	„ Kupfervitriol
6,10	Zinkoxyd	=	21,71	„ Zinkvitriol

2) im Gräfenthaler Vitriole:

39,0	Eisenoxydul	=	143,42	kryst. Eisenvitriol
12,6	Kupferoxyd	=	39,63	„ Kupfervitriol

eine sehr geringe Menge Zinkoxyd.

*) Mittheilungen des Hannöv. Gewerbevereins, 11. u. 12. Lief.

Der Unterschied zwischen beiden Sorten in der technischen Anwendung ist hiernach sehr erklärlich. Durch Zusatz von dem neunten Theile reinen Kupfervitriols zu dem Goslarischen sogenannten Salzburger Vitriol würde vielleicht derselbe den Gräfenthaler ersetzen können, wenn nicht etwa der Gehalt des Goslarischen Vitriols an Manganvitriol in der Färberei nachtheilig wirkt.

---

6) *Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf die ätherischen Oele.*

Wenn man nach Hare (Americ. Journ. of sc. jan. 1837) ein Gemenge von zwei Unzen Terpentinöl, vier Unzen Alkohol und acht Unzen Schwefelsäure destillirt, so geht eine gelbe Flüssigkeit über, sehr ähnlich derjenigen, welche man bei Bereitung des süssen Weinöls erhält. Entfernt man die schweflige Säure durch Ammoniak und verjagt den Aether durch die Wärme, so bleibt eine Flüssigkeit zurück, die ohne Wirkung auf Kalium ist und sich durch Geruch und Geschmack vom Terpentinöl unterscheidet. Um sie zu erhalten, kann man auch Terpentinöl auf den Rückstand von der Bereitung des Schwefeläthers giessen und erhitzen.

Eine grosse Anzahl anderer ätherischer Oele, das Nelkenöl, Zimmtöl, Sassafrasöl, Kampher u. s. w. geben ähnliche Resultate. Die Producte enthielten stets Schwefelsäure, rötheten aber das Lackmuspapier nicht. Ihre merkwürdigste Eigenschaft ist das antiseptische Vermögen derselben, was selbst das des Kreosots übertrifft.

Ein Theil Milch mit vier Theilen einer wässrigen Auflösung des schwefelsauren Nelken- oder Terpentinöls versetzt, war noch nach 5 Tagen flüssig und süss, während eine Portion derselben Milch nach 24 Stunden sauer geworden war. Zwei Tropfen des Oeles selbst in ein Litre Milch gebracht, verhinderten die Gerinnung derselben neun Tage lang, und obwohl sie dann gerann, so verdarb sie doch im Verlaufe eines Monats nicht. Fleischstücken erhielten sich auf diese Weise mehrere Monate lang.

Eine Erscheinung, welche der Verf. bei einigen der mit Schwefelsäure behandelten Oele wahrgenommen hat, ist die

Bildung einer prächtig rothen Farbe. Eine ähnliche Thatsache hat Macaire bei der Analyse des natürlichen chinesischen Firnisses wahrgenommen. Mengt man gleiche Theile Sassafrasöl, Alkohol und Schwefelsäure, und erhitzt das Gemenge, so erhebt sich die Masse und bildet einen harzigen Schaum von prächtiger ins Kupferrothe geneigter Purpurfarbe und metallischem Glanze. Der Verf. schreibt diess der Bildung eines eigenthümlichen Harzes zu, das er *Sassarubrin* nennt, allein die Erscheinung ist nicht dem Sassafrasöl eigenthümlich. Hare hat sie mit Nelken- und Zimmtöl hervorgebracht, und der chinesische Firniss bietet sie gleichfalls dar. Die Gegenwart des Alkohols ist zur Hervorbringung der rothen Farbe nicht erforderlich, es ist hinreichend, das Oel mit verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen. Diese rothen Substanzen sind löslich in Alkohol und Aether, die davon nur eine gelbliche Färbung annehmen, die aber in Karmoisinroth übergeht, wenn man die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Bibl. univers. Juillet 1837.

---

7) *Untheilbarer Opalin-Allophan.*

Unter diesem Namen ist von Herrn Prof. Schrötter *) eine neue Mineral-Species beschrieben worden, die am Dollingerberg bei Freienstein im Brucker Kreise in Steiermark vorgekommen ist. Es brach nesterweise zwischen Urkalk und Thonschiefer.

Es ist ohne regelmässige Gestalt und Theilbarkeit, besitzt muschligen Bruch, vollkommenen Glasglanz, schöne lichtsmaragdgrüne oder auch lichtbraune Farbe, ist halbdurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, der Strich ist weiss, die Härte 3 bis 3,5, das specifische Gewicht 1,985 bis 2,015. Bisweilen findet man das Mineral zersetzt, blass gefärbt, fast weiss, von glasglänzend bis matt und undurchsichtig und an der Zunge klebend.

In einer Glasröhre erhitzt giebt das Mineral viel Wasser und wird dabei undurchsichtig und weiss. Vor dem Löthrohre ist es für sich unschmelzbar, mit Soda schmilzt es unter Aufbrausen zur unklaren Perle, in Phosphorsalz löst es sich zur

*) Zeitschrift f. Physik. 1837. 4. Heft.

klaren farblosen Perle. Mit Kobaltsolution behandelt wird es blau. Salzsäure löst es mit Hinterlassung von Kieselerde auf.

Die quantitative Analyse gab:

	1.	2.
Wasser	36,200	35,504
Kieselerde	11,950	11,935
Thonerde	46,300	46,284
Eisenoxyd	2,950	2,656
Kalkerde	1,298	1,029
Schwefelsäure	0,780	0,482
Kupferoxyd	0,250	0,250
	99,728	98,140.

Diese Zusammensetzung entspricht nahe der Formel:

$$\ddot{Al}_4 \ddot{Si} + 18\dot{H}.$$

8) *Ueber das Coniin.*

Von

R. Christison.

(Nach einem Auszuge aus den Edinb. Roy. Soc. Transact. in der Bibl. univers. Avril 1837.)

Das von Giesecke und Geiger entdeckte Alkaloid des Schierlings (Conium maculatum) ist dadurch sehr merkwürdig, dass es allein unter allen Pflanzenalkaloiden tropfbarflüssig und flüchtig ist. Um es zu erhalten, destillirt man Schierling oder dessen Saamen mit Wasser und Aetzkalk. Es geht in den Recipienten eine gewisse Menge einer öligen Substanz über, die sich in Säuren löst, in Alkalium aber unlöslich ist, Curcumapapier röthet, einen starken erstickenden Geruch und giftige Wirkung besitzt. Diese Substanz ist das Coniin, von welchem jedoch noch eine grosse Menge im Wasser aufgelöst bleibt. Man erhält diese durch Sättigung mit Schwefelsäure und Abdampfen der Flüssigkeit. Der Rückstand enthält schwefelsaures Coniin, etwas Harz und schwefelsaures Ammoniak, das wahrscheinlich durch Zersetzung des Schierlings gebildet worden ist. Ein Gemenge von Aether und Alkohol löst das schwefelsaure Coniin allein auf, das abgedampft und mit Aetzkali und Wasser behandelt, reines Coniin entweichen lässt, welches das Anseln eines farblosen und durchsichtigen Oeles hat. Es ist leichter als Wasser, hat einen durchdringenden abstossenden Geruch

und unerträglich scharfen Geschmack. Es besitzt alkalische Eigenschaften, aber seine Salze sind nicht krystallisirbar. Es löst sich in Wasser und kann davon ¼ seines Gewichts absorbiren, um ein Hydrat zu bilden. In beiden Fällen wird es undurchsichtig, wenn man es erwärmt, nimmt aber seine Durchsichtigkeit beim Erkalten wieder an. An der Luft bräunt es sich sehr schnell und verwandelt sich in Harz und Ammoniak, die Einwirkung der Wärme beschleunigt diese Zersetzung. Sein Siedepunct ist bei 136° R., mit Wasser gemischt verflüchtigt es sich aber beim Siedepunct des Wassers. Es enthält nach Liebig:

Kohlenstoff	66,91
Wasserstoff	12,01
Sauerstoff	8,28
Stickstoff	12,80
	100,00.

Die noch grünen Saamen des Schierlings geben die grösste Ausbeute, doch ist die Menge, welche man erhält, immer nur gering; 40 Pfd. liefern nur 2½ Unzen, und es ist sehr schwer, den Verlust, welcher durch seine Zersetzung bedingt wird, zu vermeiden. Man hat bemerkt, dass die getrockneten Blätter des Schierlings, so wie das Extract der Apotheker, sehr häufig kein Coniin enthalten, was die Zweifel der Aerzte über die Wirksamkeit der Pflanze erklärt. Ein leichtes Mittel, sich von der Gegenwart des Coniins in den Medicamenten zu überzeugen, besteht darin, dass man sie mit Kali reibt; der eigenthümliche Geruch des Alkaloids giebt die Gegenwart desselben zu erkennen.

Was die giftigen Wirkungen anlangt, so zeigt Doctor C., dass es auf alle Thierclassen, von den Säugethieren bis zu den Insecten, wirkt, gleichviel auf welche Weise das Gift in den Organismus eingebracht wird. Die Säuren beschleunigen die giftigen Wirkungen, weil sie die Auflöslichkeit des Alkalis vermehren, und also die Absorption erleichtern. Es wirkt hauptsächlich auf das Rückenmark, nicht wie das Strychnin durch Reizung desselben und tetanische Contractionen, sondern im Gegentheile durch Zerstörung der Nerventhätigkeit, indem es eine allgemeine Lähmung der Muskeln hervorbringt und Asphyxie durch Erschlaffung der Respirationsorgane bewirkt.

Seine Wirkungen sind energisch und rasch. Drei Tropfen auf die Cornea gebracht, tödten eine starke Katze in weniger als zwei Minuten; fünf Tropfen in den Schlund eines Hundes gebracht, wirken in weniger als 30 Secunden, und führen den Tod in der doppelten Zeit herbei. Seine Wirkungen, wenn es in die Venen injicirt wird, erinnern an die Energie der Blausäure, die Magendie mit der des Blitzes vergleicht. Als einem Hunde 2 Gran Coniin in Salzsäure aufgelöst in die Schenkelarterie eingesprützt wurden, erfolgte der Tod nach 2 Secunden. Diese Schnelligkeit der Wirkung giebt die Ueberzeugung, dass das Gift direct auf die Nerven der Blutgefässe wirkt und mittelst derselben die Wirkung auf das Rückenmark fortgepflanzt wird, denn es wäre unmöglich, dass das Blut in so kurzer Zeit ins Herz und von da zum Rückenmark gelangen könnte.

Durch vergleichende Versuche über die Wirkungen des Schierlings und seiner Extracte hat sich der Verf. versichert, dass sie denen des Coniins analog sind, und er steht deshalb nicht an, die giftigen Wirkungen der Pflanze dem Coniin zuzuschreiben.

Er schliesst seine Arbeit mit einer Abhandlung über das Staatsgift, dessen sich die Athenienser zur Hinrichtung der politischen Verbrecher bedienten, und nachdem er die Beschreibungen der Alten und die Wirkungen des Giftes auf Socrates, nach der Erzählung Plato's, angeführt hat, schliesst er, dass es weder unser Schierling gewesen sein könne, obwohl dieser häufig in Griechenland wächst, noch ein anderes der uns bekannten Pflanzengifte.

---

9) *Essbare Erde.*

Nach einer Nachricht von Cotting im Southern medical and surgical Journal 1836 findet sich bei Richmond eine Thonart, die von vielen Personen, besonders von Kindern, als Nahrungsmittel benutzt wird.

Ihre Farbe wechselt zwischen dunkelgelb und gelbroth, sie findet sich in Massen und Lagern von wellenförmiger Bildung, sie hat ein sehr feines Korn, ist weich, wird vom Nageldrucke glänzend und haftet an der Zunge. Feucht besitzt

sie einen thonigen Geruch, im Wasser zerfällt sie zu einem Pulver und bildet keinen plastischen Teig. Die Analyse gab:

Kieselerde	31
Eisenoxyd	12
Thonerde	34
Talkerde	10
Wasser	12
Verlust	1
	100.

Diese Erde enthält keine Reste von thierischen Substanzen, man findet aber in Fäulniss begriffene Pflanzensubstanzen und Lignit darin. Die reinste findet sich im Bezirke von Richmond nahe der grossen Strasse von Augusta nach Savannah, wo die Erdesser grosse Ausgrabungen gemacht haben.

Der Geschmack der Erde ist süsslich, ähnlich dem der gebrannten Magnesia, und diess scheint die Unglücklichen, welche sich ihrer bedienen, zu locken. Glaubwürdige Personen versichern, dass die, welche diesem sonderbaren Geschmacke huldigen, ein krankhaftes, bleiches und leichenartiges Ansehen haben, wie die Arbeiter, welche beständig mit dem Poliren von Metallen beschäftigt sind. Sie sterben oft plötzlich ohne andere Ursache, als die Befriedigung ihres widernatürlichen Appetits. Der Berichterstatter fand selbst ein Kind von 14 Jahren, welches seinen Lieblingsaufenthalt bei den Erdgruben hatte. Es versicherte bei der Frage, wie viel solcher Erde es täglich zu sich nähme, dass es so viel ässe, als es in der Hand fassen könne. Es meinte, seine Mutter thäte dasselbe, wenn sie gesund wäre, sie sei aber häufig krank.

Organische Chemie.

I.

Microscopische Untersuchungen über die Hefe und Essigmutter, nebst mehreren andern dazu gehörigen vegetabilischen Gebilden.

Von

Friedrich Kützing,

Lehrer der Naturwissenschaften an der Realschule zu Nordhausen.

(Im Auszuge vorgetragen in der Versammlung des naturhistorischen Vereins des Harzes, in Alexisbad am 26. Juli 1837.)

(Mit Abbildungen auf tab. II. u. III.)

Als ich mich vor drei Jahren mit den microscopischen Untersuchungen der niedern, in verschiedenartigen Flüssigkeiten sich bildenden, vegetabilischen Organismen beschäftigte, untersuchte ich auch die Hefe und Essigmutter, Producte, welche sich bekanntlich bei der weinigen und sauren Gährung bilden. Schon damals war ich überzeugt, dass die Hefe eine rein vegetabilische Bildung sei, und dieselbe nicht gleiche Bedeutung mit mehreren andern, sogenannten chemisch-organischen Verbindungen habe, wie man bisher in der Chemie die Hefe betrachtete.

Die Untersuchungen über diesen Gegenstand theilte ich nebst einigen andern physiologischen Untersuchungen schon im Herbst 1834 den Herren Professoren Horkel und Ehrenberg in Berlin mit und erwähnte sie auch beiläufig im mündlichen Gespräche gegen Herrn Alexander von Humboldt.

Eine Reise nach Dalmatien, Italien und der Schweiz, die ich kurz nach jener Zeit unternahm, war die Ursache, dass

meine Untersuchungen nicht bekannt gemacht wurden, denn ich beabsichtigte diese Entdeckungen dem physiologischen Theile eines algologischen Werkes, welches ich zu bearbeiten mir vorgenommen habe, einzuverleiben.

Seit meiner Rückkehr von der Reise mehrten sich bei mir die Untersuchungen über diesen Gegenstand; und eben hatte ich begonnen die Resultate darüber zusammenzustellen, als ich von meinem Freunde, dem Herrn Hofrath Wallroth auf dieselbe Entdeckung des Herrn Cagniard-Latour in Betreff der Hefe aufmerksam gemacht wurde. Kurz darauf (im September d. J.) erhielt ich die Annalen der Physik und Chemie, und sah die Abhandlung des Herrn Schwann in Berlin, welcher ähnliche Resultate in Betreff der Untersuchungen über die Hefe erhalten hatte.

Indem nun von uns Dreien ein und dasselbe in Hinsicht auf die wirklich organische *) Natur der Hefe beobachtet wurde, ohne dass einer von den Untersuchungen des andern Kunde hatte, so ist mir dies um so erfreulicher, da ich meine Beobachtungen auch durch andere Naturforscher bestätigt sehe. Ich verzichte darum gern auf das Prioritätsrecht einer Entdeckung, da es für die Wissenschaft doch gleich ist, wer es zuerst fand, und ich zudem überzeugt bin, dass die Mittheilung meiner Beobachtungen dennoch nicht überflüssig sein dürfte, indem sie noch einige Thatsachen enthalten, die in den Mittheilungen der Herren Cagniard-Latour und Schwann nicht enthalten sind.

Uebrigens muss ich hierbei bemerken, dass schon Desmazières vor 10 Jahren die Hefe nebst ihren Metamorphosen beobachtet und in den Annales des sciences naturelles Tom. X. p. 42—67. unter dem Namen Mycoderma cerevisiae, nebst noch einigen andern hierher gehörigen Arten beschrieben und abgebildet hat. Herrn Desmazières würde daher das Prioritätsrecht dieser Entdeckung zukommen, wenn er sein Mycoderma cerevisiae sogleich für die Hefe erkannt, und nicht unglücklicher Weise für „animalcula monadina" gehalten hätte.

Zu jener Zeit, als ich mich von der vegetabilischen Natur

*) Wirklich organisch nenne ich sie desshalb, um sie von den fälschlich sogenannten chemisch-organischen Verbindungen, wie z. B. Zucker, Alkohol, Aether etc. zu unterscheiden.

der Hefe überzeugt hatte, fand ich auch, dass der schleimige Absatz, der sich nach einiger Zeit stets in der Tinctura rhei aquosa der Apotheken bildet, ebenfalls vegetabilischer Natur sei *). Eben so fand ich, dass auch die Essigmutter, die sich beim Gähren des Essigs auf der Oberfläche bildet, denselben Gebilden zuzuzählen sei, wie die Ausgabe der 11ten Decade meiner Algae aquae dulcis etc. bezeugt, in welcher ich die Essigmutter unter dem Namen Ulvina aceti geliefert habe.

Dass sich auf ähnliche Weise in verschiedenen Solutionen chemischer Präparate vegetabilische Organismen bilden, ist den Algologen durch die Werke Agardh's **) und Biasoletto's ***) bekannt, welche eine Anzahl solcher niedern Pflanzenformen beschrieben haben. Auch von mir wurden einige dieser niedern vegetabilischen Organismen in meinen Decaden der Süsswasseralgen geliefert.

Ohne mich noch weiter über die geschichtlichen Nachweisungen solcher Untersuchungen auszudehnen, werde ich nun eine Reihe von Beobachtungen folgen lassen, die ich seit mehreren Jahren gesammelt habe.

Die Hefe. Fig. I. bis V.

Betrachten wir die Hefe, welche sich beim Gähren des Bieres und der Maische bildet, unter dem Microscope, so erblicken wir eine Menge sehr kleiner kugeliger oder ovaler Kügelchen (Fig. I.), welche ganz farblos und durchscheinend sind. Die ovale Gestalt tritt besonders bei starker, ohngefähr 420maliger Linear-Vergrösserung ****) deutlich hervor. Diese Kügelchen sind nicht immer von gleicher Grösse; im Durchschnitt beträgt ihr Durchmesser $\frac{1}{300}'''$, bei den grössern $\frac{1}{250}'''$, bei den kleinern $\frac{1}{350}'''$. Bei etwas matter Beleuchtung tritt in dem Centrum dieser Kügelchen ein etwas opaker runder Kern hervor, der durch eine kreisförmige Linie begrenzt wird, und oft scheint sich ein zweiter Kreis um den ersten zu ziehen, wodurch die Structur dieser Kügelchen ein concen-

*) Vergl. Journal für praktische Chemie. 1834. I. p. 475.
**) Species algarum p. 45—49.
***) Di alcune alghe microscopiche etc.
****) Alle diese microscopischen Untersuchungen sind mit einem Microscope aus der Werkstatt des Herrn Schick in Berlin gemacht.

trisches Ansehen bekommt, ähnlich der Structur der Stärkekügelchen, von welchen sie sich beim ersten Anblick auch wirklich nur durch bedeutend grössere Kleinheit und durch die geringere Anzahl der concentrischen Ringe unterscheiden. Ich kochte die Hefekügelchen mit Wasser, konnte dadurch aber keine bemerkbare Veränderung derselben bewirken; jedoch wurde das Wasser etwas weniges schleimig. Dasselbe war auch der Fall, als der kochenden Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt wurden; nur erst dann, als noch mehr concentrirte Schwefelsäure hinzukam, quoll die Flüssigkeit zu einer schleimigen Masse, die zuletzt gallertartig wurde. Hinzugefügtes Wasser löste die gallertartige Masse selbst durch Kochen nicht auf, sondern letztere schwamm flockenartig darin umher. Unter dem Microscope erschienen die flockigen Schleimmassen als Aggregate von Hefekügelchen, welche zum Theil an Grösse verloren hatten, doch ohne das Eigenthümliche ihrer Structur verloren zu haben. Es schien als wenn nur die äusserste Schicht derselben eine Auflösung durch die Schwefelsäure erfahren hätte und dadurch in Gallert umgewandelt worden wäre. Durch diesen Schleim hingen die Kügelchen noch mit einander zusammen. Von manchen Kügelchen hatte sich mehr Substanz aufgelöst als von andern, so dass von ihnen nur noch der innere Kern übrig geblieben war. Ein Zerplatzen der äussern Haut, wie es bei ähnlicher Behandlung mit dem Stärkmehl der Fall ist, wobei die Häute ihres Inhaltes beraubt werden und dann in der Flüssigkeit umher schweben, kommt bei der Hefe nicht vor.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Hefekügelchen, welches von dem der Stärke völlig abweicht, veranlasst mich zu der Annahme, dass die Hefekügelchen aus übereinander gelagerten Schichten bestehen, die aber sämmtlich von gleichfester Substanz gebildet sind, so dass die innere Substanz eben so dauerhaft erscheint als die äussere.

Hiervon scheinen die Beobachtungen des Herrn Cagniard-Latour, die ich jedoch nur aus dem Nachsatze zu Herrn Schwanns Abhandlung kenne, abzuweichen, da derselbe das Ausströmen von Flüssigkeit aus den Hefekügelchen beobachtet haben will, welches aber nach meinen wiederholten Beobachtungen nicht stattfindet und auch nicht stattfinden kann, da der

nere Kern nicht flüssig, sondern solide ist. Während dieser
ntersuchungen erhielt ich aus einer Brandtweinbrennerei eine
dere hefenartige Masse, die sich aussen an einem Maisch-
fässe angesetzt hatte. Sie war schon sauer geworden und
ter dem Microscope zeigten sich ausser den mir schon be-
nnten Hefekügelchen die bekannten Essigälchen. Ich liess
, mit etwas Wasser verdünnt, in einem Schälchen längere
it stehen und bemerkte nach und nach folgende Verände-
ng daran:

Nach einigen Tagen bildeten sich auf der Oberfläche klei-
, zarte Häutchen, welche aus Hefekügelchen bestanden, die
h auf die Oberfläche begeben hatten; ich bemerkte zugleich
ter dem Microscope, dass mehrere Kügelchen aneinander
reiht, und selbst zu einem kurzen Faden verwachsen wa-
n (Fig. II.). Späterhin wurde das Verwachsen der Kügel-
en auf der Oberfläche noch deutlicher, so dass man sogar
ige, gegliederte Fäden unterscheiden konnte. Die Glieder
ren bei einigen Fäden nicht verschieden von den Hefekügel-
en, bei den meisten aber hatten sie sich mehr verlängert.
solchen verlängerten Gliedern bemerkte ich auch mehrere
ake runde Punkte, meist zwei oder drei.

Hie und da waren noch einige verlängerte Glieder zu be-
rken, welche fast die Gestalt eines Oblong hatten, theils ein-
ln herum lagen, theils zu einem Faden verbunden waren.
ese Veränderung war jedoch nicht an denjenigen Hefekügel-
en vorgegangen, welche noch innerhalb der feuchten Masse
findlich waren, sondern nur an den auf der Oberfläche be-
dlichen.

In einer andern Schale hatte sich die Hefenmasse auf ih-
r Oberfläche fast ganz in jene erwähnten oblongartigen Kör-
rchen (Fig. III.) umgewandelt, und zeigte jene gegliederten
d ästigen Fäden in weit geringerer Anzahl. Diese längli-
en Körperchen waren theils quer, theils der Länge nach an-
ander gereiht und durch das Vertheilen dieser Massen im
asser trennten sie sich oft in der Weise, dass dadurch ähn-
he zickzackartige, oder auch wohl strahlige Figuren ent-
nden, wie wir sie unter den Diatomeen bei den Gattungen
atoma und Exilaria gewahr werden. Ein anderer Theil die-
r oblongartigen Körperchen war jedoch auch schon zu Fä-

den ausgewachsen, die undeutlich und ungleich gegliedert erschienen.

Obgleich nach und nach die Hefe eintrocknete, vegetirte dennoch die Oberfläche immer fort, die Fäden wurden länger, zugleich aber auch dünner, eben so erzeugten sich auch noch neue Kügelchen, diese waren aber kleiner, wie die frühern Hefekügelchen. Die ganze Masse bekam nun ein schimmelartiges Ansehen; nach kurzer Zeit wurden die kleinern, neugebildeten Kügelchen bläulichgrau gefärbt und es hatte sich ein *Sporotrichum* gebildet (Fig. IV.).

An einer andern Stelle der Schale, die etwas feuchter geblieben war, wurden die Fäden länger und dicker, sie zeigten hie und da Anschwellungen der Glieder, am meisten aber schwollen die Endglieder an, sie bildeten kugelige Köpfchen und bald hatte sich ein völliger *Mucor* ausgebildet (Fig. V.).

Die Essigmutter (Fig. VI. bis VIII.).

Essigmutter wird diejenige schleimige und gelatinose Masse genannt, welche sich bei der sauren Gährung auf der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit zeigt. Ich habe die Essigmutter von verschiedenartigen, der sauren Gährung unterworfenen Flüssigkeiten untersucht, und sie stets in ihrer Bildung gleichartig gefunden.

Die Bildung der Essigmutter beginnt sogleich mit der Essigbildung und schreitet mit dieser in gleichem Verhältnisse fort. Der erste Anfang (Fig. VI.) besteht in einem dünnen häutigen Anfluge, welcher die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit überzieht. Dieses Häutchen hat jedoch nur noch sehr geringen Zusammenhang. Unter dem Microscope sieht man, dass es aus ausserordentlich kleinen Kügelchen besteht, die wohl noch um 6mal kleiner als die Hefekügelchen sind und einen Durchmesser von $\frac{1}{2000}$ bis $\frac{1}{1500}'''$ haben. Zuweilen schien es mir, als wären diese Kügelchen in bestimmter Ordnung reihenweise aneinander gelagert; meist waren jedoch die Kügelchen ohne bestimmte Ordnung aneinander gefügt, wurden von einem umhüllenden Schleime zusammengehalten und waren nicht eigentlich zusammengewachsen. Wegen der ausserordentlichen Kleinheit der Kügelchen habe ich Nichts weiter an ihnen bemerken können, wonach man auf ihre Structur noch hätte schliessen

innen. Die weitere Ausbildung dieser Haut besteht darin, ıss sie dicker, compacter und zusammenhängender wird (Fig. II.). Gewöhnlich habe ich gefunden, dass sich dann (ohnfähr in einer Zeit von 14 Tagen) auch die äussere Gestalt stimmter entwickelt. Denn sucht man eine ausgebildete dicke aut von Essigmutter in kleinere Theile zu trennen, so bemerkt an, dass die ganze Haut aus dicht nebeneinander liegenden, ertikalen, und zuweilen dichotomisch verästelten Frondes beeht, die an die ähnliche Bildung einiger Meeralgen z. B. der alymenia furcata erinnern.

Eine so ausgebildete Essigmutter gewährt daher gleichım ein gelatinos-fucoidisches Ansehen, wie die Frons einer tigen Chaetophora. Die festere Beschaffenheit der Essigmutr in diesem Stadium rührt daher, dass die innern Kügelchen ırch den umhüllenden Schleim inniger mit einander verwachn. Da aber hierdurch die Kügelchen mit ihrer schleimigen mgebung inniger verschmelzen, so sieht man sie in dieser ıtwicklungsperiode weniger deutlich als in der ersten, denn r Umriss ist weniger scharf begrenzt.

Einige Häute von ausgebildeter Essigmutter, die ich noch ehrere Tage in Wasser aufbewahrte, veränderten sich in ihn Innern dergestalt, dass es nicht mehr aus blossen kleinen igelchen, sondern aus länglichen Körperchen bestand (Fig. II.), die durch das Verwachsen der Kügelchen entstanden sein schienen, wenigstens konnte ich bei vielen eine deuthe Gliederung bemerken, die durch jenes Verwachsen verlasst worden war.

Diese Thatsachen waren mir zu interessant als dass ich nicht mit mehreren andern und ähnlichen hätte in Vergleich ngen sollen. Dies glaubte ich um so mehr thun zu müssen, sie wichtige Aufschlüsse nicht nur über die Entstehung r Pilze und niedern Algen, als auch über die generatio pritiva geben können.

Ich habe seit einer Reihe von Jahren eine grosse Anzahl derer vegetabilischer Organismen beobachtet und jedesmal nliche Verhältnisse hinsichtlich ihrer Entstehung und fernern twicklung bemerkt. Dass sich die niedern Vegetabilien, so-

wohl niedere Algen als Schwämme durch Urbildung erzeugen, daran zweifele ich jetzt keinen Augenblick mehr, dass es aber von Umständen, dem geringern oder grössern Feuchtigkeits- oder Wärmegrade, der An- oder Abwesenheit von Licht etc. abhängt, welche Form sich gerade ausbilden soll, dies habe ich schon in einer frühern Abhandlung „über die Entstehung und Metamorphose der niedern vegetabilischen Organismen“ in der Linnaea 1833. Heft III. ausgesprochen und wiederhole es jetzt mit um so grösserer Ueberzeugung.

Eben so übt die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeiten, in welchen sich diese niedern Organismen bilden, Einfluss auf die Form der Bildungen. Den Beleg hierzu liefern die Thatsachen, welche ich weiter unten mittheile. Für die Physiologie werden hierdurch, wie ich hoffe, wichtige Aufschlüsse hervorgehen, und auf der andern Seite dürften sie für die fernere Bearbeitung der sogenannten organischen Chemie den grössten Einfluss ausüben. Hier ist es, wo das Studium dieser niedern Geschöpfe für das ganze naturwissenschaftliche Feld von ausserordentlicher Wichtigkeit werden kann, während die blosse Betrachtung der einzelnen, sehr mannichfaltigen Formen nach und nach mehr in den Hintergrund treten muss.

Es versteht sich von selbst, dass jetzt die Chemie die Hefe unter der Zahl ihrer chemischen Verbindungen zu streichen habe, da sie keine chemische Verbindung, sondern ein organischer Körper, ein Organismus ist. Leider werden immer noch zu viele wahrhaft organisirte Bildungen unter den chemischen Verbindungen angeführt, wo sie gar nicht hingehören. Diese und viele andere Thatsachen, welche uns bei physiologischen Untersuchungen aufstossen, sind es aber auch, die es jetzt mehr als jemals wünschenswerth machen, dass sich hier die Wissenschaften vereinigen, um Begriffe festzustellen, die jetzt in den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaften auch einen verschiedenen Sinn haben.

Ich erinnere hier nur daran, wie man den Begriff *organisch* in der Chemie und in der Naturgeschichte nimmt. Man hat sich hierüber noch nicht vereinigt, da beide Wissenschaften ihren Weg für sich gingen. Der Physiolog, der alle Erscheinungen des organischen Lebens zu berücksichtigen hat, fühlt das Bedürfniss einer Vereinigung um so mehr, weil er

ohne sie nicht fortschreiten kann. Dies ist schon lange von einem unserer vorzüglichen Pflanzenphysiologen gefühlt und ausgesprochen, aber leider nur zu wenig beherzigt worden. Herr Link sagt schon in seinen „Grundlehren der Anatomie und Physiologie der Pflanzen“ (p. 5.): „Es ist gut die Grenzen der Wissenschaften scharf zu ziehen, aber es ist auch gut, sie da miteinander zu verknüpfen, wo sie einander Hülfe leisten können.“ Unsichere Bestimmung der Begriffe muss Verwirrung hervorbringen, zumal wenn sie Urbegriffe wie *organisch* und *unorganisch* betrifft.

So lange als wir einen Organismus von keiner zu niedern Ausbildung vor uns haben, sind wir nicht über seine organische Natur in Zweifel. Anders ist es jedoch, wenn wir den Organismus seinen Elementartheilen nach betrachten, oder einen Organismus der niedrigsten Bildungsstufe vor uns haben. Hier scheint die scharfe Grenze zwischen Organischem und Unorganischem aufzuhören, besonders wenn wir einige niedere Algenformen, die Nullipora etc., ferner gewisse Bestandtheile der höhern Organismen, welche sogar die Chemie darzustellen vermag, betrachten. Hier muss sich jeder fragen: Wo fängt das Organische an und wo hört es auf? — Diese Frage ist es, welche ich jetzt zu erörtern versuchen will.

Kieselerde, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, Wasser etc. sind Verbindungen, welche Niemand für organisch erklären wird, aber sie kommen als Bestandtheile in organischen Körpern vor. Daraus ergiebt sich, dass ein organischer Körper nicht aus organischer Substanz allein bestehe, sondern *dass er auch unorganische Substanzen in sich einschliesse.* Da nun aber diese und andere unorganische Verbindungen constant auf bestimmte Organismen angewiesen sind, so ist ihre Gegenwart sogar nothwendig, sei es nun um die organische Substanz durch Anfüllung der Zwischenräume, oder durch Ueberzug der Membranen, Fasern etc. mehr zu befestigen, zu schützen, oder ihre Bestandtheile zur Bildung neuer organischer Materie herzugeben. Jedenfalls ist aber das Unorganische dem Organischen im Organismus untergeordnet, wie dies die Form jener in den Organismen befindlichen Körper bezeugt, welche sich nach der Structur der organischen Substanz richtet.

Nun kommen aber auch noch Verbindungen in den Orga-

nismen vor, welche hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung dieselben Bestandtheile wie die wirklich organischen Theile des Organismus besitzen. Ich meine hiermit die sogenannten organischen Säuren, die Alkaloide, Oele, Harze, Fette, kurz alle diejenigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, oder auch aus Stickstoff bestehenden Verbindungen, welche keine organische Structur besitzen. Sollen diese Verbindungen auch als organisch betrachtet werden, weil sie mit der wahren organischen Substanz gleiche Bestandtheile haben? Sollen sie als organisch betrachtet werden, weil sie sich im Organismus erzeugten? — *Nein!* — Denn, wenn wir alles Organische nach seinen Bestandtheilen bestimmen wollten, wie kämen das kohlensaure, ameisensaure, essigsaure Ammoniak, der Alkohol, Aether etc. dazu, als organische Körper zu gelten? — Und wenn der zweite Grund gelten soll, müssten wir dann die Kieselerde, die chemischen Verbindungen des Kalks etc., die in den Organismen gefunden werden, nicht auch als organisch betrachten?

Wir sehen daraus, dass man mit der Chemie nicht ausreicht diese Begriffe festzustellen. Schlagen wir daher einen andern Weg ein, der uns sicherer führt.

Alles was rein organisch ist, wirkt nur durch den Tast- und Gefühlssinn auf uns und niemals hat es Geschmack und Geruch. Diese letztern Sinne sind nur Reagentien für unorganische Verbindungen. Was daher Geschmack und Geruch hat, ist den unorganischen Körpern beizuzählen, selbst wenn es in und an organischen Körpern vorkommt.

Es giebt freilich nur wenige positive Kennzeichen des Organischen, wenn wir es in seiner Elementarform betrachten, oder es auf der niedrigsten Bildungsstufe antreffen. In solchen Fällen kann nur das Microscop entscheiden, aber ein geübter Blick wird sich hier nie täuschen, es sei denn, dass das Organische noch keine bestimmte Form, noch keine Structur habe, wie z. B. Schleim, Gallert.

Die organische Substanz ist mehr oder weniger *fest, flexibel,* und besitzt eine *eigenthümliche* (organische) *Structur,* die sich dem Auge in verschiedenartigen, nur ihr zukommenden Gestalten, entweder als *Membran, Faser,* oder als (häufig kugeliger) *Kern* darstellt. Die Membran ist entweder flach ausgebreitet, oder bildet Bläschen, Röhren etc., die oft wieder ähn-

ne, oder auch andere Gebilde einschliessen. Es geht hier- s hervor, dass der sogenannte Faserstoff, ferner [Amylon, ngin, Medullin, Pollenin, und wie die Chemie diese Pflan- norgane nennt, keine chemischen, sondern wirkliche organi- he Verbindungen sind; dagegen alles Tropfbarflüssige, Gas- rmige, alles Schmeckende, Riechende, Steinige, Krystallinische, hmelzbare, Feuer-Beständige und Flüchtige, kurz Alles, was e Zellen oder andere hohle Räume in den Organismen er- llt und mit Wasser, Oelen, Alkohol, Aether etc. ausziehbar , gehört nicht zu den wahren organischen Gebilden, es sind *norganische*, so ungewohnt es uns auch durch den gewöhn- hen Sprachgebrauch in der sogenannten organischen Chemie zt scheinen mag. Zwar gehören sie zu den Bestandtheilen s Organismus, aber zu den unorganischen, indirecten, wie r kohlensaure und phosphorsaure Kalk, die Kieselerde etc.

Die Chemie kann zur Erkennung der organischen Sub- nz nur negativ beitragen. Wir wissen, dass eine organische bstanz als *solche niemals* eine chemische Verbindung ein- ht, wol aber gehen die Bestandtheile organischer Substanzen emische Verbindungen ein.

Wenn man von Verbindungen der Stärke mit dem Jodin, s Faserstoffs mit den Farbestoffen etc. redet, so wird dadurch ineswegs jener Ausspruch widerlegt. Bei einer chemischen erbindung muss auch jeder in der Verbindung befindliche Stoff s solcher auch wieder ausgeschieden werden können, aber iemandem ist es gelungen und wird es gelingen, das Stärkmehl s *Stärkmehl* (mit organischer Structur) von der Jodinstärke r trennen. Schon wenn es mit blossem Wasser gekocht ist, t das Stärkmehl kein Stärkmehl mehr und wenn Jodin hin- kommt, so verbindet sich nicht das Stärkmehl mit ihm, son- n der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff desselben. nn der Faserstoff diese oder jene Farbe leichter annimmt, t dies darum der chemischen Verwandtschaft zuzuschreiben?

Aus diesen Betrachtungen geht hinreichend hervor, dass Chemie nie von organischen Verbindungen reden kann, denn, ng genommen, sind alle ihre Verbindungen, die sie darstellt, un- ganisch, wenn man auch organische Stoffe dazu verwendet hatte.

Obgleich ich nun hierdurch das Organische und Unorga- che so bestimmt, als es mir möglich ist, bezeichnet habe, hat dennoch die Erkennung der organischen Substanz be-

sonders da ihre Schwierigkeiten, wenn sie so unausgebildet auftritt, dass man oft noch keine Structur an ihr wahrnehmen kann. Sie erscheint in diesem Falle immer sehr weich und sogar flüssig. Diese Beschaffenheit rührt dann von der Anwesenheit einer unorganischen Verbindung her, nämlich des Wassers. Ein solches inniges Gemenge von organischer Substanz mit Wasser stellt sich nun in der Form von Schleim oder Gelatina dar und ist als solche in vielen Flüssigkeiten der organischen Körper enthalten.

In diesem Schleime können wir nun wohl schon die organische Bildung annehmen, aber die Atome derselben haben sich noch nicht zu einem Körper von organischer Structur vereinigt. Er erscheint uns in dieser Weise als der erste Ausdruck alles Organischen, als der Organismus auf der niedrigsten Stufe. In so fern aber, als auch Körper von organischer Structur sich in den structurlosen Schleim umwandeln, kann er auch im letztern Falle wieder als das letzte Stadium alles Organischen betrachtet werden, weil durch dieses der Organismus den anorganischen Kräften, dem Chemismus anheimfällt.

Verfolgen wir nun von hier aus die Erscheinungen, welche sich bei der Bildung eines jeden organischen Körpers darstellen, so giebt es *keinen einzigen* Fall, wo sich neben dem organischen Producte zugleich auch ein unorganisches — eine chemische Verbindung — erzeugte. Es ist dies eine Thatsache, die ich durch eine Reihe von zahlreichen Beobachtungen gefunden habe. Sie setzt aber auch voraus, dass während der Bildung eines jeden organischen Körpers zugleich zwei Kräfte, die organisirende Lebenskraft und die chemische Verwandtschaft thätig sind. Beide sind im organischen Leben stets im Kampfe mit einander begriffen und so lange ein Körper noch organisches Leben besitzt, ist die organisirende Lebenskraft vorherrschend. In diesem Falle kann dieselbe Einfluss auf die Bildung der im organischen Körper sich erzeugenden chemischen Verbindungen ausüben, und daraus allein wird es uns erklärlich, wie im Organismus sich unorganische Verbindungen bilden, welche die Kunst in chemischen Laboratorien unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht immer herzustellen vermag.

Wenn nun die Beobachtungen über den Ernährungsprocess

der Pflanzen es fast ausser Zweifel setzen, dass die Nahrungsflüssigkeit, welche die Pflanzen aus der Erde aufnehmen, vorzüglich in Wasser aufgelöste Kohlensäure sei, so geht daraus hervor, dass die organisirende Kraft diese anorganischen Gebilde so zu verändern vermag, dass sie in ihre Elemente zerlegt werden, welche sie im Freiwerden zu organischer Masse verwendet, die vom Organismus assimilirt wird. Daraus folgt aber auch nothwendig, *dass sich überhaupt organische Masse aus unorganischen Verbindungen bilden kann, wenn diese nur die Bestandtheile enthalten, welche zur Zusammensetzung der organischen Masse nöthig sind, und die unorganische Verbindung nicht eine solche ist, welche zerstörend auf Organismen wirkt.*

Sind daher in einer Flüssigkeit diese Bedingungen gegeben, so können sich auch in ihr organische Gebilde durch Urbildung erzeugen.

Die unumstösslichen Beweise von Urbildung organischer Materie liefert uns die Entstehung der Hefe und Essigmutter, sie wird selbst den noch Ungläubigen von der Wahrheit dieser Annahme überzeugen. Aber ich kenne neben dieser noch eine Menge von Thatsachen, von welchen ich in dieser Abhandlung eine Anzahl mittheilen werde. Diese Bildungen werden sämmtlich von ähnlichen Erscheinungen begleitet, welche wir bei der Bildung der Hefe und Essigmutter kennen lernten. Da die Bildung der Hefe und Essigmutter schon bekannter ist, so will ich mit dieser den Anfang machen und an ihnen die Theorie entwickeln, die dann auf alle Erscheinungen des organischen Lebens, besonders der Pflanzen, Anwendung findet.

Wird eine geeignete Flüssigkeit der geistigen Gährung unterworfen, so bildet sich neben der Hefe zugleich Kohlensäure und Alkohol, also neben der organischen zwei unorganische Verbindungen. Die Bildung dieser drei verschiedenen Producte geht so lange fort, bis noch etwas von den gährungsfähigen Bestandtheilen in der Flüssigkeit enthalten ist. Ist die hierbei erhaltene geistige Flüssigkeit mit hinreichendem Wasser verdünnt, so geht sie bei angemessener Temperatur und beim Zutritt von atmosphärischer Luft in die saure Gährung über, es entsteht wieder ein organisches und ein unorganisches Gebilde, *Essigmutter* und *Essig*.

Die Erfahrung lehrt, dass mit der Menge der hierbei gebildeten anorganischen Producte auch die der organischen im Verhältniss steht, und dass die Bildung der letztern auch nothwendig zur Bildung der erstern ist.

So betrachtet, muss uns jeder Gährungsprocess jetzt anders erscheinen, als er bisher in der Chemie betrachtet wurde. Es ist bekannt, dass die Chemie die weinige Gährung durch die Einwirkung des sogenannten Klebers auf das Amylon und den Zucker erklärt; ich muss aufrichtig gestehen, dass ich mir durch diese Erklärung den Vorgang nicht deutlich machen kann. Ob Andere glücklicher darin sind, möchte ich bezweifeln. Sicher hängt aber der ganze Process bei der geistigen Gährung von der Bildung der Hefe, und bei der sauren von der Bildung der Essigmutter ab *). Diese Organismen bilden sich unter allen entsprechenden Verhältnissen, wenn die Elemente zu ihrer Bildung vorhanden sind. Ist aber der Anfang zu ihrer Bildung gemacht, so ist auch mit ihrem Erscheinen zugleich die Bedingung gegeben, sich fortzupflanzen, d. i. sich zu vervielfältigen. Mit dem grössern Anwuchse dieser Organismen vermehrt sich auch der Vervielfältigungstrieb und mit diesem nimmt zugleich die Einwirkung auf die vorhandene Flüssigkeit zu, deren übrige Bestandtheile, welche nicht in die organische Bildung mit eingehen, zu anorganischen Producten, Kohlensäure, Alkohol, oder Essigsäure sich vereinigen. Das der Vervielfältigungstrieb jener Organismen wirklich es ist, welcher hauptsächlich jene Zersetzung der Flüssigkeit zuerst anregt, beweist nicht nur, dass durch Hinzufügen der Hefe und Essigmutter die geistige und saure Gährung schneller und sicherer eingeleitet werden können, sondern auch, dass ein Stillstand der Gährung eintritt, wenn Hefe und Essigmutter aus den gährenden Flüssigkeiten vollkommen entfernt werden. Auch erklärt sich hierdurch die Thatsache, dass ausgetrocknete Hefe nicht zur Einleitung der geistigen Gährung tauglich ist, weil sie in diesem Zustande einem todten, vertrockneten Organismen gleicht. Da aber die Hefe sich auch durch Urbildung erzeugt, so kann

*) Diese Erklärung, welche ich schon 1834 niederschrieb, aber im Manuscripte liegen liess, schliesst sich im Wesentlichen, wenn auch mit einigen Modificationen an die des Herrn Schwann an.

ihre Bildung nach dem Zerstören der abgestorbenen Hefe wieder aus den Bestandtheilen derselben veranlasst werden.

Vergleichen wir nun diese Erscheinungen mit denen, welche sich bei dem Lebensprocesse der höhern Pflanzen darbieten, so finden wir in der That eine auffallende Uebereinstimmung mit ihnen.

Wenn der Embryo sich entwickeln soll, so bedarf er der Luft, des Wassers und einer angemessenen Temperatur, Bedingungen, welche ebenfalls die Gährung erfordert. Entwickelt sich der Embryo, so bemerken wir, dass gleichzeitig das Amylon des Eiweisskörpers in Zucker und dieser in Kohlensäure und Essigsäure *) verwandelt wird. Diese Veränderung des Zuckers in Kohlensäure ist nöthig, weil diese das eigentliche Nahrungsmittel des Embryo, wie überhaupt der ganzen Pflanze ist.

Ich werde jetzt eine Reihe von Beobachtungen noch mittheilen, die das eben Gesagte noch in vielen einzelnen Fällen bestätigen sollen.

I. Pflanzengebilde im Quittenschleim. (Fig. IX.)

Wenn Quittenschleim im Sommer einige Tage alt wird, so bildet sich nach und nach eine zusammenhängende, flockigschleimige Substanz, während die übrige Flüssigkeit an Mucosität verliert und dünnflüssiger wird. Lacmuspapier wird in diesem Falle von der noch übrigen Flüssigkeit stets geröthet, und wenn man jene Schleimflocken unter dem Microscope betrachtet, so sieht man, dass sie aus aggregirten, kleinen, schleimigen Kügelchen bestehen, wie sie die Abbildung zeigt.

II. Pflanzengebilde in destillirten Wässern.

Es ist eine besonders den Pharmaceuten längst bekannte Thatsache, dass destillirte Wässer nach längerem Aufbewahren ihren eigenthümlichen Geruch verlieren und statt dessen einen andern, moderigen Geruch bekommen. Mehrere solche Wässer, welche ich nach ihrem Verderben untersuchte, reagirten stets

*) Vergl. Becquerel in Annal. de Chimie et de Physique. Mars. 1832.

sauer, wie z. B. aqua rubi idaei, aqua valerianae und aqua sambuci. Es findet sich aber in diesem Falle auch stets, dass schleimige Flocken in dem verdorbenen Wasser schweben, die sich oft auch an die Wände, oder auf den Boden des Gefässes lagern. Diese Schleimflocken sind vegetabilische Gebilde, von welchen besonders Herr Dr. Biasoletto eine ziemliche Anzahl in seinem schon oben erwähnten Buche beschrieben und abgebildet hat. Agardh beschreibt in seinem Systema algarum ebenfalls mehrere derartige Bildungen, z. B. in der aqua salviae, aqua rosarum. Ich habe ebenfalls schon früher diese Gebilde in einem Aufsatze „Beitrag zur Kenntniss über die Entstehung und Metamorphose der niedern vegetabilischen Organismen etc.", welcher in der Linnaea 1833. Heft III. abgedruckt wurde, erwähnt, und damals schon darauf aufmerksam gemacht, dass die schleimig gewordenen destillirten Wässer stets ihren eigenthümlichen Geruch nach ätherischem Oele mehr oder weniger verlieren. Da ich mehrere Formen derselben untersucht habe, die noch nicht von andern näher untersucht und beschrieben worden sind, so theile ich die Resultate darüber mit.

a) Pflanzengebilde in der aqua calami.

(Fig. X.)

Dieses Vegetabil bildet eine sehr schleimige und schlüpferige Haut, welche den Boden eines Glasgefässes, in welchem das Calmuswasser aufbewahrt wurde, überzog. Unter dem Microscope zeigten sich grössere Kugeln (4mal grösser, als die Hefekügelchen), welche unter sehr kleinen Schleimkügelchen zerstreut lagen. Diese grössern Kugeln zeigten ebenfalls einen sehr feinkörnigen Inhalt und waren meist zu mehreren aneinander gereiht, wie die Perlen an einer Schnur. Die aqua calami reagirte sauer.

b) Pflanzengebilde in aqua valerianae.

(Fig. XI.)

Dieses hatte sich ebenfalls auf dem Boden des Gefässes, in welchem das Baldrianwasser aufbewahrt wurde, gelagert. Beim Umschütteln schwebte es als unregelmässig zerrissene Flocken im Wasser herum, welche, unter dem Microscope be-

trachtet, aus einer Menge Kügelchen bestanden, die etwas kleiner, als die Hefekügelchen waren, sich aber alle mehr oder weniger regelmässig aneinander gereihet hatten. Hierdurch wurden perlschnurförmige Fäden gebildet, die sich meist parallel nebeneinander gelagert hatten. Manche dieser Fäden verästelten sich auch und trugen an ihren Enden traubig aggregirte Kügelchen. Die aqua valerianae reagirte ebenfalls sauer.

c) Pflanzengebilde in der aqua rubi idaei.

(Fig. XII.)

Es stellt kleine zerrissene Flocken dar, die aus ungegliederten und sparrig verästelten Fäden bestehen, welche hie und da blasige Anschwellungen tragen. Diese Anschwellungen sind 4mal grösser, als die Hefekügelchen. Sie sind jedenfalls den Fructificationsorganen mancher Algen (z. B. der Vaucheria) analog. Das Wasser reagirte sauer.

d) Pflanzengebilde in aqua lauro-cerasi.

(Fig. XIII.)

Dieses wurde mir von einem jungen Pharmaceuten, Herrn Beez, vor einigen Jahren mitgetheilt. Es bestand aus verworrenen sehr feinen Fäden, an welchen ich nur sehr undeutliche Gliederung wahrnehmen konnte, die meisten erschienen völlig ungegliedert und nur hie und da waren einige, zu kleinen Schnüren aneinander gereihete Kügelchen bemerkbar.

e) Pflanzengebilde in der aqua salviae.

(Fig. XIV.)

Es stellt eine sehr schleimige und schlüpferige Substanz dar, welche unter dem Microscope aus verästelten Fäden bestehend erscheint. Diese Fäden zeigen in gewissen Entfernungen hyaline Puncte. Aussen an den Fäden finden sich noch sowohl traubig gruppirte, als auch einzelne kleinere hyaline Kügelchen (a) und ausserdem sieht man auch noch grössere opake Anschwellungen (b). Auch dieses Wasser reagirte, jedoch nur sehr schwach, sauer.

III. Pflanzengebilde in fetten Oelen.
(Fig. XV.)

Es ist bekannt, dass sich in fetten Oelen nach längerem Aufbewahren eine schleimige Substanz absondert, die sich auf dem Boden des Gefässes sammelt. Zugleich bemerkt man auch, dass die Oele ranzig werden und sauer reagiren.

Dieser schleimige Absatz ist ebenfalls eine vegetabilische Bildung. Ich habe den Schleim, welcher sich im Mohnöl absetzt, untersucht, und gefunden, dass er aus dicht verschlungenen, ästigen Fäden besteht. Der Hauptstamm der Fäden ist stärker, als die Aeste, dabei gegliedert; die Glieder 3—6mal länger, als ihr Querdurchmesser. Am Ende verlängert sich der Hauptstamm des Fadens in einen dünnern, ungegliederten Faden, und ebenso erscheinen auch die Nebenäste. Aussen tragen die Fäden an manchen Stellen kugelige, durchsichtige Sporen, die ich theils einzeln (a), theils zu Gruppen vereinigt (b) fand. Diese Sporen bilden wieder den ersten Anfang junger Pflänzchen, wie die Fig. c zeigt.

IV. Pflanzengebilde in einer Auflösung von brenzlichem, bernsteinsaurem Ammoniak (Liquor ammonii succinici der Preuss. Pharmacopöe).
(Fig. XVI.)

Dieses bildet eine fädige, flockige Schleimmasse, welche aus mehrmals wiederholt verästelten Fäden besteht, die vom Hauptstamme an, bis in die äussersten feinsten Enden gegliedert erscheinen. Die Glieder des Hauptstammes sind 6—12mal länger, als ihr Querdurchmesser und enthalten kleine opake Kügelchen, welche wie kleine Gürtel im Faden erscheinen. Die Glieder der Aeste, welche ebenfalls diese opaken Gürtelstreifen zeigen, werden nach den Enden zu kürzer.

V. Pflanzengebilde in spirituosen Flüssigkeiten.
(Fig. XVII.)

Herr Apotheker Hornung in Aschersleben theilte mir ein vegetabilisches Gebilde mit, welches sich in rectificirtem Weingeist und im Kampherspiritus vorgefunden hatte. Da es mir nicht wahrscheinlich scheint, dass dieses Gebilde sich erst in diesen Flüssigkeiten erzeugt habe, so vermuthe ich, dass sich

ieses Vegetabil in dem hölzernen Gefässe, in welchem der Veingeist aufbewahrt wurde, gebildet habe, bevor es mit Weineist gefüllt wurde. Da ich jedoch hiervon eben so wenig Gewissheit habe, als von dem wirklichen Erzeugen dieses Vegetabils in Weingeist selbst, so mache ich durch diese Mittheilung darauf aufmerksam und füge die Beschreibung dieses Vegetabils hinzu. Die Fäden sind sehr dünn und ästig, die Aeste oft ganz kurz, spitzig und sparrig abstehend. Die Gliederung der Fäden ist nur bei etwas matter Beleuchtung zu bemerken, doch scheint es keine wirkliche Articulation zu sein, sondern nur eine scheinbare, hervorgebracht durch deutlich unterschiedene Kügelchen, die sich der Länge nach in dem Innern des Fadens vorfinden, wie aus der Abbildung zu ersehen ist. Das Vegetabil, welches ich Fig. XVII. abgebildet habe, ist aus rectificirtem Weingeiste. Mit diesem stimmt dasjenige aus dem Kampherspiritus vollkommen überein. Der letztere war nämlich mit demselben Weingeist bereitet worden, in welchem ich jenes Vegetabil vorfand.

VI. Pflanzengebilde in Phosphorsäure.

a) in reiner wässeriger Phosphorsäure, welche nach Vorschrift der Preuss. Pharmacopöe durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure erhalten war.

(Fig. XVIII. a.)

Ich verdanke die Mittheilung dieses Productes ebenfalls Herrn Beez. Es hat viele Aehnlichkeit mit einem *Sporotrichum*. Die Fäden sind ungegliedert, gleich dick, ästig, die Aeste divergirend, gerade und steif. Aussen an den Fäden sitzen sowohl kugelige als längliche Sporen.

b) in flüssiger Phosphorsäure, die nach der Preuss. Pharmacopöe aus Knochen bereitet war.

(Fig. XVIII. b.)

Bildet eine faserige Schleimmasse. Die Fäden sind etwas einiges stärker, als bei voriger Form, auch deutlich gegliedert, die Glieder meist 3—4mal länger, als ihr Durchmesser. Die Aeste sind abstehend und meist gebogen, nicht steif. Hie und da sitzen an den Fäden einige runde Sporen.

VII. Pflanzengebilde in einer verdünnten Auflösung von Brechweinstein.

(Fig. XIX.)

Es bildet eine sehr zarte, flockige und lockere Schleimmasse, bestehend aus ästigen, gleichstarken Fäden, die anfangs ganz ungegliedert sind, deren Enden sich aber in perlschnurartige Glieder auflösen. Es schliesst sich diese interessante Form an die Pilzgattung *Oidium* an. — Die Brechweinsteinauflösung veränderte sich jedesmal auf die Weise, dass sich Antimonoxyd ausschied. Aus diesem Grunde ist es daher unzweckmässig, wenn in Apotheken Solutio tartari stibiati vorräthig gehalten wird.

VIII. Pflanzengebilde, welche in wässeriger Polychromlösung entstanden.

a) in reiner, wässeriger Polychromlösung.

(Fig. XX. [jünger] u. Fig. XXI. [älter]).

Dieses erschien als eine olivenfarbige Schleimmasse, welche in sehr lockern, zarten und wolkigen Flocken die Auflösung trübte. Unter dem Microscope zeigten sich dichotomisch verzweigte und deutlich gegliederte Fäden, deren Aeste bald aufrecht, lang und schlank (Fig. XX.), bald sparrig abstehend und kürzer waren (Fig. XXI.), letztere waren aussen mit kleinen Sporenhäufchen (a) besetzt. Der Unterschied zwischen beiden Formen liegt in dem verschiedenen Alter, Fig. XXI. ist nämlich die ältere Form, welche daher auch fructificirend erscheint.

b) in wässeriger Polychromlösung, die mit Chlorgold versetzt war.

(Fig. XXII. [jünger]. Fig. XXIII. [älter]).

Dieses Vegetabil überzog den Boden des Glases als eine dunkele, braunviolette, schlüpferige und faserige Schleimmasse. Unter dem Microscope zeigte es sich (im jüngern Stadium Fig. XXII.) als dicht verworrene, meist dichotomisch verästelte Fäden, die zum Theil, namentlich am Hauptstamme, gegliedert erschienen; die Glieder des Hauptstammes zeigten noch eine breite Querzone. Die Aeste und schwächeren Fäden erschienen mit inwendigen, in gewissen Absätzen gereiheten, sch-

hyalinen und daher nur schwierig sichtbaren Kügelchen. Zwischen diesem Fadengewebe lagerten Aggregate von grössern Kügelchen, ohngefähr $1\frac{1}{2}$ bis 2mal grösser, als die Hefekügelchen (a). Diese Kügelchen erschienen durch ihre dicke schleimige Hülle mit einem hyalinen Rande und waren auch öfter perlschnurartig aneinander gereiht (b. c. d.). Soll ich meine Ansicht über diese Kügelchen aussprechen, so möchte ich sie für den Anfang des eben beschriebenen Vegetabils betrachten, wozu ich mich durch die Beobachtung über die Entwickelung der im nächsten Abschnitte c folgenden Bildung veranlasst finde.

Noch muss ich erwähnen, dass ich eine äusserst kleine, nur schwierig erkennbare Vegetation auf den Fäden der eben beschriebenen Bildung beobachtete, die ich für einen kleinen Schmarotzer halte. Die Figuren g stellen dieses kleine Vegetabil dar. Es bildet kleine, längliche, spindel- oder auch keulenförmige Körperchen, die auf äusserst feinen, nur durch die Bewegung der Flüssigkeit sichtbaren Stielchen sitzen. Diese Körperchen sind oft fächerförmig oder auch doldenförmig gruppirt.

Im ältern Stadium ist bei dem oben beschriebenen Vegetabil die Gliederung der Fäden völlig entwickelt (Fig. XXIII.), so dass sie bis in die äussersten Spitzen der feinsten Aeste zu verfolgen ist. Die oben erwähnte Gruppirung der Kügelchen ist verschwunden, wahrscheinlich weil sie in ordentliche Fäden ausgewachsen sind.

In der Flüssigkeit hatte sich regulinisches Goldpulver niedergeschlagen und auf der vegetabilischen Substanz abgesetzt.

c) in wässeriger Polychromlösung, die mit Chlorgold und Zinnchlorür versetzt war.

(Fig. XXIV.)

Diese Substanz bildete eine braunviolette, schleimige, flockige Masse, welche aus verschiedenartigen Fäden, vermischt mit einzelnen Kügelchen, den Anfang des Vegetabils bezeichnend, bestand. Das fädige Gewebe bestand theils in sehr dünnen, meist ungegliederten, theils stärkern, torulosen oder perlschnurartigen Fäden. Bei genauer Untersuchung zeigte es sich, dass die dünnern, ungegliederten Fäden theils die Aeste, theils die Enden der stärkern Fäden waren. Die Figuren a, b, b′,

c, d und e, zeigen auf das Deutlichste, wie die Entwickelung der Fäden aus den kugelförmigen Uranfängen stattfindet.

Es hatte sich auch hier das Gold als feines reguliuisches Pulver, mit etwas Zinnoxyd vermischt, aus der Flüssigkeit niedergeschlagen.

d) in wässeriger Polychromlösung, die mit Zinnchlorid versetzt war.

(Fig. XXV.)

Auf dem Boden des Gefässes hatte sich ein Niederschlag von Zinnoxyd gebildet, der als Unterlage der unmittelbar darauf gewachsenen Bildung diente. Sie stellte sich als eine schlüpfrige, gelbe Schleimmasse dar, die aus stärkern und schwächern, gegliederten und ästigen Fäden bestand. Aussen an den Fäden sassen hie und da traubig gruppirte, sehr kleine kugelige Sporen (a), aus welchen ich selbst wieder jüngere Fäden sich entwickeln sah (b). Diese letztern waren so äusserst fein, dass ich keine Structur an ihnen wahrnehmen konnte.

e) in wässeriger Polychromlösung, die mit Brechweinstein versetzt war.

(Fig. XXVI.)

Diese Bildung zeigte sich als ein sehr weicher, nur wenig zusammenhängender, fast flüssiger Schleim, welcher aus sehr kleinen, kurzen, einfachen perlschnurartigen Fäden bestand, die aus äusserst kleinen Kügelchen (5mal kleiner als die Hefekügelchen) zusammengesetzt waren. Mit diesem hatte ein anderes Product ganz gleiche Bildung, welches sich in einer andern wässerigen Polychromlösung, die mit Chromsäure versetzt war, erzeugt hatte.

f) in wässeriger Polychromlösung, die mit Schwefelammonium versetzt war.

(Fig. XXVII.)

Diese vegetabilische Bildung stellte ein dunkelbraunes faseriges, wenig schleimiges Gewebe dar, welches aus ziemlich starken, dichotomisch verästelten Fäden bestand. Diese starken Fäden zeigten zum Theil keine, oder nur undeutliche Gliederung waren durchaus opak und braun gefärbt, und aus ihnen

gingen wieder äusserst feine, verworrene, ästige, durchsichtige und farblose Fäden aus. Ausserdem bemerkte ich unter den gliederlosen, stärkern und opaken Fäden, ebenfalls einmal einen opaken Faden (a), der aus kugeligen, gebräunten Gliedern bestand; auch fanden sich öfters ähnlich gegliederte, kurze Aeste an den stärkern, ungegliederten Fäden (b).

g) in wässeriger Polychromlösung, die mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt war.
(Fig. XXVIII.)

Diese Vegetation bildete eine sehr schleimige, schlüpferige Masse, die fest auf dem Boden des Gefässes sass. Sie bestand aus sehr dünnen, meist dichotomisch verästelten Fäden, die inwendig, in gewissen Entfernungen, kleine, hyaline Kügelchen enthielten. Aussen enthielten sie Aggregate von länglichen Sporen (c). Dieses Gebilde erzeugte sich aus sehr kleinen Kügelchen (a), wozu die Fig. b. den Beleg liefert.

An diese Mittheilungen erlaube ich mir nun noch einige Thatsachen anzuschliessen, die zwar dem Chemiker und Pharmaceuten schon bekannt sind, aber noch nicht in eine allgemeine Betrachtung gezogen wurden.

Wenn man nach der alten Scheel'schen Methode *Gallussäure* darstellen will, so lässt man die Galläpfelinfusion *schimmeln*. Es bilden sich dann braune Krystalle von Gallussäure darin. Wer findet hierbei nicht sogleich dieselben Erscheinungen wieder, die sich uns bei der Wein- und Essiggährung darbieten? — Schimmel (ein vegetabilisches Gebilde, der Hefe, Essigmutter und den oben beschriebenen Vegetationen analog) bildet sich *jedesmal* dabei und seine Bildung ist hier von der Bildung der Gallussäure unzertrennlich.

Im Journal für practische Chemie 1834. I. p. 475. habe ich nachgewiesen, dass die Trübung der wässerigen Rhabarbertinctur der Apotheken ebenfalls durch das Ausscheiden eines vegetabilischen Gebildes veranlasst wird. Ich erwähnte schon damals, dass die Veränderung der Tinctur (besonders auch in Hinsicht auf Farbe) mit dem Ausscheiden jener vegetabilischen Kügelchen im innigen, unzertrennlichen Zusammenhange stehe. Dass die Tinctur zuletzt ihre dunkele braune Farbe verliert und immer heller wird, lässt vermuthen, dass sich neben den

vegetabilischen Schleimkügelchen eine Säure bildet, die das kohlensaure Kali abstumpft; daher das Verschwinden und Verändern der braunen Farbe. Ich habe in letzter Zeit diese Tinctur nicht wieder untersucht und es wäre zu wünschen, dass ein geübterer Chemiker die chemische Veränderung derselben, mit Bezugnahme auf das vegetabilische Gebilde einmal genauer untersuchte.

Fassen wir nun alle eben erwähnten Erscheinungen, *die sich im ganzen organischen Leben wiederholen und parallelisiren* *), zusammen, so muss uns der Begriff von Gährung jetzt ganz anders erscheinen, als er uns bisher erschien.

Die Gährung ist ein Kampf zwischen organischem und unorganischem Leben (Chemismus), der so lange dauert, bis beide sich ausgeglichen haben. Dann, nachdem sich die dabei gebildeten organischen und unorganischen Producte rein ausgeschieden und von einander getrennt haben, tritt Ruhe ein. In so fern nun Gährung gleichbedeutend ist mit einer gegenseitigen Wirkung sich erzeugender, organischer und unorganischer Gebilde auf die Bestandtheile einer gegebenen Flüssigkeit, die in Bezug auf das organische Product als Nahrungsmittel betrachtet werden kann, so ist sie auch nothwendig gleichbedeutend mit jedem organischen Lebensprocess. Daher organisches Leben = Gährung.

Jene Processe dagegen, welche die Essigbildung aus Alkohol mittelst Platinmohr, oder auf andere, diesem ähnliche Weise einleiten, können nicht mit der Gährung verglichen werden, sie sind *rein chemische* Processe, während die Gährung ein *organisch-chemischer* Process, wie der Lebensprocess eines jeden organischen Körpers, ist.

Obgleich es in letzterer Zeit mehr als früher geschah, dass man bei chemischen Untersuchungen organischer Producte die Organisation derselben berücksichtigte, so geben diese Untersuchungen dennoch von Neuem den Beweiss, dass die so-

*) Ich erinnere hierbei daran, dass in jedem organischen Körper, wo sich organischer Stoff bildet, der vom Organismus assimilirt wird, sich auch *jedesmal* ein oder mehrere unorganische Producte erzeugen, die theils im Organismus verbleiben (Oele, Fette, Harze), theils ausgeführt werden (Urin, Milch etc.).

nannte organische Chemie diesen Gesichtspunct nicht genug sthalten kann. Zugleich wird man aber auch immer mehr s Bedürfniss fühlen, dass man die Ausdrücke *organisch* und *norganisch*, wie ich schon oben erwähnte, immer genauer n einander scheide, und namentlich den Begriff *organisch* in r Chemie in so weit beschränke, als es durchaus nöthig ist, n Begriffsverwirrungen zu verhüten.

Sollte ich hierdurch den ersten Anlass dazu gegeben haen, so bin ich durch das Bewusstsein, der Wissenschaft geützt zu haben, hinlänglich belohnt, und verzichte gern auf s Prioritätsrecht einer Entdeckung, die doch durch das tägche Fortschreiten der Naturwissenschaften endlich gemacht erden musste.

Ob nun diese in den Flüssigkeiten sich bildenden Vegetailien als *Algen* oder als *Pilze* gelten sollen, überlasse ich der nsicht eines jeden Einzelnen. Die Mycologen betrachten sie s Pilze, die Algologen als Algen, und beide Theile haben in rer Art Recht. Am schwierigsten aber ist die Beantwortung r Frage: ob diese Gebilde in *genera* und *species* unterschieen werden können? — Ich habe diese Unterscheidung einmal einer Zeit versucht, wo ich nur wenige dieser Formen erst tersucht und beobachtet hatte; jetzt hat mich die ungeheure annigfaltigkeit der Formen davon zurückgeschreckt. Vielicht gehe ich einmal späterhin wieder an diese Arbeit, obleich ich im Voraus überzeugt bin, dass sich wenig Gewinn r die Wissenschaft hoffen lässt, seitdem durch diese Entdekungen die Beziehungen gefunden worden, in welchen diese ebilde zur ganzen übrigen Natur stehen.

II.

eber feste Verbindungen des Zuckers mit den Alkalien und Metalloxyden.

Von

E. Hunton.

(Annal. of philos. Aug. 1837.)

Wenn Kalk in eine Zuckerauflösung gebracht wird, so st er sich in beträchtlicher Menge auf. Nach Ure in der

letzten Auflage seines chemischen Wörterbuchs soll sogar die Zuckerauflösung bei 50° die Hälfte ihres Gewichts Zucker aufnehmen. Diese Menge ist jedoch zu gross, denn nach wiederholten Versuchen finde ich, dass die Auflöslichkeit bei den Temperaturen zwischen 51 und 130° sich gleich bleibt, und dass bei dieser Temperatur bereitete Auflösungen, bei 180° abgedampft (bei höherer Temperatur ist die Verbindung unlöslich) und dann bei + 212° F. getrocknet, einen Rückstand mit $22\frac{1}{2}$ bis $23\frac{1}{2}$ p. C. Kalk geben. Betrachten wir nun den bei 212° getrockneten Zucker als $C_{12}\,H_{10}\,O_{10} + H\,O = 171$, so erhalten wir von 23 p. C. 51,07 als die Zahl für den Kalk, die zu klein für zwei Aequivalente ist. Sollte der Kalk aber als Hydrat in der Verbindung enthalten sein, so erhalten wir statt 23 p. C. 30,4, und es bleiben 69,6 p. C. Zucker, oder für 171 Zucker 56,7 Kalk, entsprechend zwei Aequivalenten. Ein besseres Verfahren, die Verbindung zu erhalten, da es sehr schwer ist, die Bildung von etwas kohlensaurem Kalk zu verhüten, besteht darin, dass man Alkohol zur filtrirten Auflösung setzt und dann den käsigen Niederschlag mit Spiritus auswäscht. Der so behaltene Niederschlag gab bei 212° getrocknet 22,65 p. C. Kalk = 29,93 Hydrat, was 55,27 als das Verhältniss zu einem Antheile Zucker giebt, daher ist

$$\text{Zucker-Kalk } (C_{12}H_{10}O_{10} + H\,O) + 2(Ca\,O + 2\,H\,O) = 245.$$

Wenn eine Auflösung von Zuckerkalk zu Kupferoxydhydrat gebracht wird, so erhält man eine glänzend blaue Auflösung, welche dem Kupferoxydammoniak ähnelt; wird diese unter 160° abgedampft, so hinterlässt sie eine luftbeständige krystallinische Substanz, die bei 212° F. getrocknet folgende Zusammensetzung besitzt. 10 Gr. gaben unter Berücksichtigung von etwas Kohlensäure, welche die Verbindung beim Trocknen angezogen hatte:

Kalk	1,63	=	2,154 Hydrat
Kupferoxyd	2,33	=	2,586 Hydrat
			4,740.

Es bleiben hier 5,26 für den Zucker, diese Zahl sollte aber im Verhältniss zum Kalk 4,98 sein, die 6,28 Ueberschuss mögen von etwas zurückgebliebenem Wasser herrühren. Unter dieser Voraussetzung können wir die Verbindung betrachten als

1 Zucker	171	=	57,2
$2CaO + 2HO$	74	=	22,15
$CuO_2 + HO$	89	=	26,65
	334		100.

Das Verhalten dieser Verbindung zum Sauerstoffe ist sehr eigenthümlich. Erhitzt man ein wenig von der Auflösung zu 160°, so scheidet sich ein blauer flockiger Niederschlag ab, der sich bei der Abkühlung wieder vollständig auflöst, was nicht der Fall sein könnte, wenn sich dabei etwas Oxydul gebildet hätte. Diese Erfahrung steht in Widerspruch mit den von Bequerel erhaltenen Resultaten über die Verschiedenheit der Zuckerarten, durch welche er gezeigt hat, dass Kupferoxydhydrat mit Zucker und einem Alkali geschüttelt sich auflöst, aber beim Sieden wieder als Oxydul gefällt wird. Ich untersuchte deshalb den Gegenstand weiter und fand dabei folgendes Verhalten. Wenn die Auflösung in einem offenen flachen Gefässe, z. B. einem Uhrglase, erhitzt wird, so kann man sie mehrere Male nach einander zum Sieden erhitzen und wieder abkühlen, ohne dass ein unlöslicher Niederschlag bleibt. Erhitzt man sie dagegen nur ein Mal oder höchstens zwei Mal in einem tiefen Gefässe mit enger Mündung, z. B. in einer Röhre, so findet eine Abscheidung von Oxydul Statt. Ferner ist auch die Gegenwart von freiem oder ungebundenem Zucker von grossem Einfluss, denn wenn man etwas Zucker zu der gesättigten Auflösung bringt und sie dann erhitzt, so wird selbst auf einem Uhrglase unlösliches Oxydul gebildet. Ein freies Alkali scheint dagegen in der Röhre die Desoxydation zu hindern. Erst nach vier- bis fünfmaligem Erhitzen auf einem Uhrglase bildet sich etwas Oxydul, was von der Bildung von kohlensaurem Kalk und dadurch freiwerdendem Zucker abzuhängen scheint.

Wenn man, statt Siedehitze anzuwenden, einige Probegläser mit der Auflösung füllt, so erhält man verschiedene Resultate, je nachdem die Röhren der Luft ausgesetzt sind oder nicht, oder je nach der Gegenwart von freiem Zucker.

In offenen Röhren:	In verschlossenen Röhren:
Nr. 1. Auflösung allein.	Nr. 4. Auflösung allein.
Nr. 2. desgl. mit freiem Zucker.	Nr. 5. desgl. mit freiem Zucker.
Nr. 3. „ „ „ Kali.	Nr. 6. „ „ „ Kali.

In Nr. 1 bildete sich kein Oxydul im Verlauf einer Woche, erst nach dieser Zeit trat eine schwache Zersetzung ein, die von der Bildung von kohlensaurem Kalk begleitet war. In Nr. 2 bildete sich Oxydul nach Verlauf von 12 Stunden, dessen Menge allmählig zunahm, in Nr. 3 dagegen entstand erst nach Verlauf eines Monats eine Spur davon, gleichzeitig erschienen Krystalle von kohlensaurem Kalk. In sämmtlichen verschlossenen Röhren dagegen hatte sich nach 12stündigem Stehen Oxydul gebildet, in Nr. 4 und 6 nur wenig, in Nr. 5 aber beträchtlich viel. Kohlensaurer Kalk erschien erst nachdem die Röhren eine Woche gestanden hatten.

Um die Wirkung des Zuckers auf das Kupferoxyd genauer kennen zu lernen, wurde zuerst Kupferoxydhydrat mit Zuckersyrup in der Kälte drei Tage lang unter Schütteln in Berührung gelassen; es erfolgte keine Wirkung. Als das Gemisch zum Sieden gebracht wurde, löste sich ebenfalls nichts auf, aber das Kupferoxyd gab kein Wasser ab und wurde nicht braun wie gewöhnlich. Bei fortgesetztem Sieden verwandelte es sich allmählig in gelbes Oxydul, und die Zersezzung war nach einigen Stunden vollständig geschehen. Der Zucker, obwohl er hier die Desoxydation bewirkt haben musste, schien keine Veränderung erlitten zu haben. Wenn vor dem Sieden die kleinste Menge von Kali oder einem andern Alkali zugesetzt worden wäre, so würde sich sofort ein Theil des Hydrats aufgelöst haben und dann vermöge des freien Zuckers als Oxydul gefällt worden sein. Diese Wirkung wiederholt sich dann, sobald wieder Zuckerkali frei geworden ist, das seinerseits immer Kupferoxyd auflöst, welches vom Zuckerüberschuss reducirt wird. Auf diese Weise wird das Ganze schnell in gelbes Oxyd reducirt. In diesem Falle ist also immer Kupfer aufgelöst, dessen Menge dem Zuckerkali entsprechend ist.

Wird wasserfreies Kupferoxyd mit Zucker erhitzt, so erfolgt keine Zersetzung, dreistündiges Sieden wirkte nicht darauf. Zuckerkalk dagegen oder ein anderes alkalisches Sacharat löst es beim Sieden auf und desoxydirt es, obwohl schwerer als das Hydrat.

Eine einigermaassen ähnliche desoxydirende Wirkung tritt ein, wenn Zucker mit essigsaurem Kupferoxyd gekocht wird,

das ganze Metall wird dann allmählig mit schön orangerother Farbe abgeschieden, die der äussern Farbe der japanischen Kupferbarren ähnelt, und vielleicht einem niedern Oxydationsgrade des Kupfers angehört. Die Essigsäure geht dampfförmig fort und hinterlässt den Syrup nach dem Erkalten frei von Säure und Oxyd.

Wendet man statt des Kupferoxyds ein Eisenoxyd an, so wird auch dieses, jedoch als Oxydul, von dem Zuckerkalk aufgelöst, und wenn das Metall bereits auf der niedrigsten Oxydationsstufe sich befindet, bewirkt dann der Zusatz von freiem Zucker keine weitere Veränderung beim Sieden. Diese Auflösung ist sowohl in offenen als verschlossenen Gefässen sehr zur Zersetzung geneigt, indem kohlensaurer Kalk und kohlensaures Eisen herauskrystallisiren. 10 Gr. der abgedampften und bei Siedehitze getrockneten Verbindung gaben:

Kalk	1,8	=	Hydrat	2,38
Eisenoxydul	1,17	=	„	1,463.

In diesem Falle sind 5 p. C. Kohlensäure beim Eintrocknen absorbirt worden, diese von 10 Gr. abgezogen erhält man die Zusammensetzung:

1 Zucker	171	=	58,6
2 Ca O + 2 H O	76	=	26,0
1 Fe O + H O	45	=	15,4
	292		100.

Das Eisen in dieser Verbindung wird nicht von Kaliumeisencyanür und Alkalien angezeigt, wohl aber durch benzoësaures und bernsteinsaures Ammoniak gefällt.

Setzt man gefälltes Bleioxyd zu Zuckerkalk, so erhält man beim Abdampfen eine blassgelbe krystallinische Substanz, von welcher 10 Gr. bei 212° F. getrocknet gaben:

Kalk	1,5
Bleioxyd	3,0

entsprechend:

1 Zucker	171	=	46,72
2 Ca O + H O	74	=	20,22
Pb O + H O	121	=	33,06
	366		100.

Baryt und Strontiansacharate. Schüttelt man Zuckersyrup mit den Hydraten dieser Erden und dann mit Kupfer-, Blei-

oder Eisenoxyd, so erhält man Auflösungen, welche den kalkhaltigen Sacharaten gleichen.

Kalk und Natronsacharate. Wenn die fixen Alkalien mit Zucker in dem Verhältnisse ihrer Atome gemischt werden, so erhält man Auflösungen, welche die Hydrate der Metalloxyde auflösen. Diese Auflösungen erhalten sich aber noch bei 212°. Ein Zusatz von freiem Zucker bewirkt aber die Fällung von Oxydul aus der Kupferlösung, wenn sie erhitzt wird.

III.
Ueber das Zimmtöl.

G. J. Mulder *) hat die von Dumas und Peligot mit chinesischem Zimmtöl angestellten Versuche wiederholt und neue Versuche über das javanische Zimmtöl angestellt, bei welchen sich mehrere Abweichungen von den Resultaten der französischen Chemiker ergaben. Die Hauptresultate, welche der Verf. mit den beiden Oelen und einigen verwandten erhielt, sind folgende.

Die sämmtlichen untersuchten Oele liess der Verf. selbst durch Destillation mit Salzwasser bereiten und trocknete sie dann sorgfältig durch Digestion mit geglühtem Chlorcalcium.

Ceylonisches Zimmtöl, aus bestem ceylonischem Zimmt, gab bei der Analyse:

	1.	2.
Kohlenstoff	87,773	81,990
Wasserstoff	6,907	7,036
Sauerstoff	11,320	10,974

Dumas und Peligot hatten erhalten:

Kohlenstoff	81,6
Wasserstoff	6,2
Sauerstoff	12,2.

Der Verf. hat sich durch Anwendung von sehr heissem Kupferoxyd und sorgfältiges Trocknen des Oels gegen jeden Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffes zu schützen gesucht, und hält demnach seine Analysen für richtiger.

Zimmtöl der holländisch-ostindischen Compagnie. Dieses

*) Pogg. Annal. 1837. No. 6.

l galt ehemals für das vorzüglichste. Die Probe war vollnmen ächt. Es gab übereinstimmend mit dem vorigen:

	1.	2.
Kohlenstoff	81,511	82,081
Wasserstoff	7,480	
Sauerstoff	11,009.	

Javanisches Zimmtöl. Es kommt in seinen Eigenschaften t dem ceylonischen überein. Die Zusammensetzung war:

	1.	2.
Kohlenstoff	82,229	82,301
Wasserstoff	7,329	7,181
Sauerstoff	10,442	10,518

In fünf weiteren Versuchen fand sich der Wasserstoffgeılt zwischen 7,140 bis 7,262. Dieses Oel stimmt also ebenlls mit dem vorhergehenden überein.

Chinesisches Zimmtöl. Seine Zusammensetzung war:

Kohlenstoff	81,523
Wasserstoff	7,134
Sauerstoff	11,343.

ithin dieselbe, wie die des ceylonischen Zimmtöls, ungeachtet r Geruch des Oels weniger angenehm ist.

Oel von Cassia-Blüthe.

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	81,993	82,072		
Wasserstoff	7,040	7,107	7,358	7,326
Sauerstoff	10,967	10,821.		

Obgleich der eigenthümliche Zimmtgeruch diesem Oel gänzh fehlt, zeigt es also doch die Zusammensetzung des besten mmtöls. Hieraus ergiebt sich, dass das wohlriechende Princip s Zimmtöls nur in dem Zimmt mit diesem verbunden ist und dem Oele selbst nicht angehört.

Oel von Cortex Cassiae (Cassia-Rinden). Diese wenig chenden Rinden gaben nur sehr wenig Oel, dessen Geruch m Zimmtöl verschieden und dessen Zusammensetzung war:

	1.	2.
Kohlenstoff	81,648	82,069
Wasserstoff	7,393	6,994
Sauerstoff	10,959	10,937

Diese Oele haben demnach alle gleiche Zusammensetzung

und dürfen vielleicht für gleiche Stoffe mit ungleichen Beimischungen betrachtet werden, von welchen der verschiedene Geruch, Geschmack u. s. w. abhängen.

Dumas und Peligot geben dem Zimmtöl die Formel $C_{18}\ H_{16}\ O_2$ und nehmen darin ein *Cinnamyl* an, als dessen Hydrür sie das Zimmtöl betrachten. Dieses Cinnamyl würde bestehen aus $C_{18}\ H_{14}\ O_2$ und mit zwei Atomen Wasserstoff, das Zimmtöl, Cinnamylwasserstoff $C_{18}\ H_{14}\ O_2 + H_2$, bilden. Sie haben ferner, entsprechend den Verbindungen des Benzoyls, eine Zimmtsäure $C_{18}\ H_{14}\ O_2 + O$, ein chlorwasserstoffsaures Cinnamyl u. s. w. angenommen.

Nach den Versuchen des Verfassers ist aber die Zusammensetzung des Zimmtöls

	Berechnet:	Gefunden:
C_{20}	81,92	81,99
H_{22}	7,36	7,29
O_2	10,72	10,82 *)

und er glaubt, dass alle Zusammensetzungen des Cinnamyls auf seine Formel reducirt werden müssen.

Einige Versuche, die Sättigungscapacität des Oels zu bestimmen durch Sättigung mit Salzsäuregas, gaben keine ganz genügenden Resultate, zeigten aber wenigstens die Uebereinstimmung des Zimmtöls mit dem der Cassiablüthe.

Dumas und Peligot fanden, dass 100 Th. Zimmtöl mit Ammoniak gesättigt 12,3 an Gewicht zunahmen, wonach sie die mit ihrer Analyse übereinstimmende Atomenzahl 1676 erhielten. Der Verf. wiederholte diese Versuche mit javanischem Zimmtöl, und fand, dass 100 Zimmtöl 11,67 Ammoniak aufnahmen, daraus ergiebt sich die Atomenzahl 918,7, oder diess zwei Mal genommen 1837,4.

	Wasserstoff	
100 Zimmtöl	7,36	3,61
11,67 Ammoniak	2,0376	1

oder $3{,}61 \times 6 = 21{,}66 = 22$ Atome Wasserstoff im Zimmtöl.

100 Theile Cassiablüthenöl nahmen 5,71 Ammoniak auf, woraus die Atomenzahl 1877,4.

*) Der Verf. hat fast durchgängig weniger Wasserstoff gefunden, als diese Formel fordert, während es bekanntlich unmöglich ist, einen kleinen Wasserstoffüberschuss bei der Analyse zu vermeiden.
d. H.

Das Cassiaöl nimmt also halb so viel Ammoniak auf, als das Zimmtöl. Es ist möglich, dass die Verbindung aus 1 At. Oel und 1 At. Ammoniak, die des Zimmtöls aber aus 1 Atom Oel und 2 At. Ammoniak besteht. Dann würde das Zimmtöl eine basische Verbindung darstellen, ist es aber der Fall nicht, so müsste das Cassiaöl die Zahl 3754,8 haben und eine polymerische Modification des Zimmtöls sein.

Zimmtsäure. Dumas und Peligot untersuchten Krystalle, welche sie aus altem Zimmtöl erhalten hatten, und nennen sie Zimmtsäure, indem sie annehmen, dass sie aus dem Zimmtöl durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff entstanden seien. Sie bestimmen die Zusammensetzung dieser Säure = $C_{18}\ H_{14}\ O_3 + H_2\ O$.

Der Verf. hat ähnliche Krystalle aus Zimmtöl und Cassiaöl untersucht. Die rohen Krystalle bestehen nach ihm ausser aus Säure auch noch aus einem zugleich gebildeten Harze, weshalb die Bildung der Zimmtsäure keine blose Oxydation des Oels sein kann. Wenn man die Krystalle in Wasser kocht, so wird die Säure aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen. Die Zusammensetzung des Silbersalzes der Säure war:

	1) vom Cassiaöl	2) vom Zimmtöl	Sauerstoff
Zimmtsäure	54,46	54,64	3
Silberoxyd	45,54	45,36	1.

Daraus wird das Atomgewicht 1) 1736, 2) 1748 (Dumas und Peligot 1794,8). Die Analyse der an Silberoxyd gebundenen Säure gab:

	1) vom Zimmtöl	2) vom Cassiaöl
Kohlenstoff	77,133	77,820
Wasserstoff	5,535	5,566
Sauerstoff	17,322	16,614

Die krystallisirte Säure bestand aus:

Kohlenstoff	73,659
Wasserstoff	5,685
Sauerstoff	20,656.

Hieraus berechnet der Verfasser die krystallisirte Säure zu $C_{18}\ H_{14}\ O_3$, die unkrystallisirte zu $C_{18}\ H_{14}\ O_3 + H_2\ O$.

Wirkung des Kalis auf die angeführten Oele. Nirgends hat sich zwischen den untersuchten Oelen ein wirklicher Un-

terschied gezeigt, diese Gleichheit findet auch hinsichtlich der Veränderungen Statt, welche die Oele durch Kali erleiden. Dumas und Peligot geben an, dass das Zimmtöl mit Kali Wasserstoff entwickle und sich in Zimmtsäure verwandle. Diess ist jedoch nicht richtig; was sich dabei bildet, ist vielmehr *Benzoësäure*, das Oel wird also durch Kali zersetzt, wahrscheinlich indem sich zuerst Bittermandelöl bildet, dessen Geruch das Zimmtöl bei der Destillation mit Kali annimmt.

IV.

Ueber das aus dem bituminösen Schiefer erhaltene Oel, das Eupion, die Ampelinsäure und das Ampelin.

Von

A. Laurent.

(Ann. d. chim. Mars 1837.)

Ich destillirte aus einer mit einem Thermometer versehenen Retorte 4 bis 5 Litre des Schieferöls, das Sieden begann bei 100° und die Temperatur hob sich ziemlich regelmässig bis zu 300°. Da mein Thermometer nicht weiter graduirt war, konnte ich den Siedepunct der letzten Portion nicht bestimmen.

Ich fractionirte das Product von 20 zu 20°, aber es war mir nicht möglich, durch wiederholte Destillationen daraus ein Oel von fast constantem Siedepuncte zu erhalten; ich erhielt nur ein Dutzend Oele, deren Siedepunct um 5 bis 10° vom Anfang des Siedens bis gegen das Ende schwankte. Diess beweist, dass das Schieferöl viele verschiedene Körper enthalten muss; ich habe nur einige derselben untersucht, die ich durch ihren Siedepunct unterscheiden will.

Oel von 80° bis 85°.

Dieses Oel ist das flüchtigste; um es zu reinigen, habe ich es wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen und es dann über geschmolzenem Aetzkali rectificirt. Es ist farblos, sehr flüssig, besitzt einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch, der sich dem des Steinöls nähert. Auf Papier bringt es einen Fettfleck hervor, der nach einigen Augenblick verschwindet. Bei 20° unter 0 wird es noch nicht fest. Se

ecifisches Gewicht ist 0,714, es entzündet sich schon aus der erne bei Annäherung eines brennenden Körpers und brennt t schöner, etwas russender Flamme; es verflüchtigt sich ohne ersetzung.

Das Chlor entbindet daraus im Sonnenlichte Salzsäure, wo-i es sich verdickt. Schwefel- und Salzsäure, so wie Kali nd ohne Wirkung darauf. Salpetersäure verändert es in der älte nicht, beim Sieden greift sie dasselbe theilweis aber nur hwierig an. Alkohol von 33⁰ löst es nicht gut auf, Aether ischt sich damit in allen Verhältnissen. Jod löst sich darin uf und färbt es rosenroth oder violett. Cautchuk schwillt arin auf, wird klebrig, aber löst sich nicht. Colophon ist arin in der Wärme sehr auflöslich und man erhält beim Ab-ampfen an der Luft einen Firniss.

Vergleicht man seine Eigenschaften mit denen des Steinöls, o findet man, dass sie fast übereinstimmen. Ich suchte diese ebereinstimmung durch die Analyse zu beweisen.

			Naphta nach Dumas.		
	1.	2.	1.	2.	Doppeltkohlenwasserst.
ohlenstoff	86,0	85,7	86,4	87,8	86,0
asserstoff	14,3	14,1	12,7	12,3	14,0
	100,3	99,8	99,1	100	100,0.

Ich war sehr geneigt, das Oel für Naphta anzusprechen, d die Schiefer für die Quellen von dieser, aber seine Zu-mmensetzung entfernt sich zu sehr davon und veranlasst mich, sselbe für einen neuen Doppeltkohlenwasserstoff zu halten.

Oel von 115 bis 125⁰.

Dieses Oel hat viel Aehnlichkeit mit dem vorhergehenden. ch destillirte es mehrmals mit concentrirter Salpetersäure. Im ecipienten erhielt ich ein farbloses Oel, dessen Siedepunct blos wischen 120 bis 121⁰ variirte, und in der Retorte blieb ein elbliches Oel, das schwerer als Wasser war.

Oel von 120 bis 121⁰.

Dieses Oel entsteht durch die Einwirkung der Salpeter-ure auf das vorhergehende; nachdem es wie das erste mit hwefelsäure und Kali gereinigt worden war, besass es fol-nde Eigenschaften. Es war farblos, sehr flüssig, von

schwachem Geruch und einem specifischen Gewicht von 0,7
bei 12°.

Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sind oh
Wirkung darauf. Das Chlor zersetzt es im Sonnenlichte,
entweicht Salzsäure. Unter zwei Versuchen bildeten sich
dem einen einige kleine Krystalle, welche Chlor enthielten.
ist wenig löslich in Alkohol von 33°, aber sehr löslich in A
ther. Bei der Analyse gab es:

Kohlenstoff	86,2
Wasserstoff	13,6
	99,8.

Die Beständigkeit seines Siedepuncts weist darauf hin, d
dieses Oel ein neuer Doppeltkohlenwasserstoff sein könne.

Oel von 169°.

Ich suchte nach, ob sich nicht um 169° würde Eupi
erhalten lassen, und stellte einen Theil des Oeles bei Se
dessen Siedepunct zwischen 167 bis 170° schwankte. I
reinigte es wie die vorhergehenden durch Schwefelsäure u
Kali und destillirte es dann über Kalium. Ich untersuchte
vergleichsweise mit Eupion, das ich von Herrn Boyveau er
halten hatte, und fand keine Verschiedenheit zwischen beide
Körpern, gleiche Löslichkeit in Alkohol und Aether, gleich
Indifferenz gegen alle Reagentien, wie Schwefelsäure und Sa
petersäure, gleiche Färbung durch Jod, gleiche Dichte u. s. w

Ich stellte die Analyse beider Körper an und erhielt fol
gende Resultate:

	Eupion.	Oel von 169°.
Kohlenstoff	85,30	85,60
Wasserstoff	15,0	14,50
	100,40	100,10.

Das Eupion existirt also in dem Oele der Schiefer u
seine Zusammensetzung zeigt, dass es wahrscheinlich isomeris
ist mit dem Doppeltkohlenwasserstoff.

Ich machte ein Gemenge der verschiedenen Oele, de
Siedepunct zwischen 85° und 350° liegt (das Paraffin sie
ungefähr bei letzterer Temperatur), schüttelte es mit Schwef
säure, destillirte es über Kali und unterwarf es dann der A
lyse, welche gab:

Kohlenstoff	86,50
Wasserstoff	13,50
	100,00.

Vergleicht man diese Analysen und die des Paraffins, so sieht man, dass die verschiedenen in dem Schieferöl enthaltenen Substanzen nahe bis auf einige Tausendtheile die Zusammensetzung des Doppeltkohlenwasserstoffes haben.

Ampelinsäure (acide ampélique).

Man erhält diese Säure nur in sehr kleinen Mengen, wenn man die Oele, deren Siedepunct zwischen 80 bis 150° liegt, in einer Retorte mit concentrirter Salpetersäure sieden lässt. Man concentrirt die saure Auflösung, und beim Erkalten setzen sich weisse Flocken ab, die man mit kaltem Wasser mischt, trocknet und dann destillirt.

Die auf diese Weise bereitete Säure ist farb- und geruchlos, fast unlöslich in kaltem Wasser, siedendes Wasser löst nicht viel davon auf, Alkohol und Aether lösen sie sehr gut, sie röthet das Lackmus schwach, schmilzt über 260° und wenn man fortfährt, sie zu waschen, so sublimirt sie und giebt ein weisses krystallinisches Pulver, das aus microscopischen Nadeln besteht. Salpetersäure greift sie nicht an. Concentrirte heisse Schwefelsäure löst sie auf und Wasser schlägt sie aus der Auflösung wieder nieder. Auf eine glühende Kohle gebracht brennt sie und sublimirt zum Theil und verbreitet einen ähnlichen Geruch, wie unter gleichen Umständen die durch Salpetersäure bereiteten stickstoffhaltigen Körper. Mit den Alkalien giebt sie sehr auflösliche Salze, verdünnt man ihre Auflösungen mit vielem Wasser, so fällt die Salpetersäure daraus Ampelinsäure in Gestalt weisser Flocken.

Ich hatte nicht genug von dieser Säure, um sie analysiren zu können, aber die angegebenen Charaktere reichen hin, ihre Eigenthümlichkeit zu beweisen.

Ampelin.

Diese Zusammensetzung ist ziemlich merkwürdig und sie unterscheidet sich von allen bekannten Körpern durch ihre öligen ähnlichen Eigenschaften und ihre Löslichkeit in Wasser. Um es zu bereiten, nimmt man das Schieferöl, dessen Siedepunct

zwischen 200 und 280° liegt, schüttelt es wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure, mengt es dann mit $^1/_{15}$ oder $^1/_{20}$ seines Volums Aetzlauge und lässt das Ganze einen Tag lang ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit findet man in der Flasche zwei Schichten, von denen die untere wässrige mehr beträgt, als die angewandte Aetzlauge. Man decantirt die untere Schicht und schüttelt sie mit verdünnter Schwefelsäure, die daraus ein Oel abscheidet, welches sich an die Oberfläche begiebt. Dieses wird mit einer Pipette abgenommen und dann in einem Kolben mit dem 10- bis 20fachen seines Volums Wasser gelinde erhitzt. Das Ampelin löst sich auf und es sondert sich eine kleine Menge Oel ab, die man entfernt. Man giesst dann in die wässrige Auflösung einige Tropfen Schwefelsäure, worauf das Ampelin frei wird und an die Oberfläche kommt. Es besitzt eine schwach braungelbe Färbung, ganz rein würde es wahrscheinlich farblos sein; es gleicht einem sehr flüssigen, fetten Oele, ist auflöslich in Alkohol; Aether löst es in allen Verhältnissen auf. Bei 20° unter 0 wird es noch nicht fest.

Das Ampelin löst sich in allen Verhältnissen in Wasser auf. Mischt man es mit dem 40- bis 50fachen seines Volums, so verhält sich die Auflösung sehr eigenthümlich gegen folgende Reagentien:

Einige Tropfen Schwefelsäure, selbst sehr verdünnt, scheiden daraus Ampelin ab. Salpetersäure wirkt auf gleiche Weise.

Kali und Ammoniak trüben die Auflösung im ersten Augenblicke schwach, durch Schütteln und die Wärme klärt sich die Flüssigkeit.

Kohlensaures Ammoniak trübt die Flüssigkeit.

Kohlensaures Kali und Natron wirken wie das kohlensaure Ammoniak, aber durch die Wärme wird die Flüssigkeit klar.

Salzsaures Ammoniak, Chlornatrium, phosphorsaures Natron scheiden daraus das Ampelin ab.

Bringt man in eine Auflösung des Ampelins in reinem oder kohlensaurem Kali Salmiak oder Natron, so scheidet sich das Ampelin sogleich ab und löst sich in der Wärme nicht wieder auf.

Salpetersäure greift es beim Sieden lebhaft an und verwandelt es in eine klebrige unlösliche Substanz; die salpetersaure Auflösung enthält Kleesäure.

Der Destillation unterworfen zersetzt sich das Ampelin, es gehen Wasser und ein leichtes farbloses Oel über, in der Retorte bleibt viel Kohle.

Das Ampelin entfernt sich, seinen Eigenschaften nach, von allen bekannten Körpern; derjenige, welchem es seinen Eigenschaften wie seinem Ursprunge nach am nächsten kommt, ist das *Kreosot.*

Schliesslich bemerke ich noch, dass man das Schieferöl mit Vortheil benutzen könnte, da gewisse Schiefer davon 15 bis 20 p. C. geben. Es könnte zur Bereitung von Leuchtgas dienen, denn es enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung ist der des Doppeltkohlenwasserstoffes ähnlich. Es enthält endlich eine beträchtliche Menge Paraffin, das man ohne Kosten daraus gewinnen könnte.

V.

Wirkung des Chlors auf das hydrochlorsaure Aetheren und das hydrochlorsaure Methylen (Hydrochlorâtes d'Ethérène et de Méthylène).

Von

A. Laurent.

(Ann. d. chim. Mars 1837.)

Ich habe versucht, ob sich bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Gemenge von Hydrochloräther und Chlor nicht Kohlenstoffchlorid (chloride carbonique) entwickeln werde, und der Versuch hat meiner Erwartung vollkommen entsprochen. Ich will angeben, wodurch ich darauf kam, dieses Resultat vorauszusehen.

Zwei Theorien bieten sich dar zur Erklärung der Bildung der Aetherarten, beide stehen einander mit gleichen Waffen gegenüber. Wenn die Wirkung, welche das Chlor auf den Hydrochloräther ausübt, die Frage nicht entscheidet, so giebt sie doch wenigstens einen Grund mehr für die Hypothese ab, nach welcher man die Aetherarten als Verbindungen einer Säure mit Doppeltkohlenwasserstoff $C_8 H_8$ ansieht. Die vorzüglichsten Einwürfe, welche man der andern Theorie machen kann, bestehen

darin, dass sie ein unbekanntes Radical C_8 H_{10} annimmt und den Doppelkohlenwasserstoff, so wie die holländische Flüssigkeit ausser Verbindung mit den Aetherarten bringt (!).

Dumas hat gezeigt, dass verschiedene Beziehungen zwischen dem Terpentinöl, dem künstlichen und dem natürlichen Kampher existiren. Diese Analogien würden zur Gewissheit werden, wenn man mit Terpentinöl Kampher oder Kamphersäure darstellen könnte. Was man nun bis jetzt nicht mit dem Terpentinöl vermochte, das (oder wenigstens eine analoge Reaction) habe ich mit dem Doppelkohlenwasserstoff versucht.

Stellt man den Hydrochloräther durch die Formel C_8 H_8 + H_2 Cl_2 dar, so müsste sich nothwendig durch die Einwirkung des Chlors auf ihn eine Verbindung bilden nach der allgemeinen Formel C_8 $(H, Cl)_8$ + H_2 Cl_2. Der erste Ausdruck müsste sein C_8 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2, der zweite C_8 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2, der dritte C_8 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2. Nun habe ich gezeigt, dass alle diese Verbindungen sich durch Chlor, unter Einwirkung des Sonnenlichtes, in Kohlenstoffchlorid umwandelten, der Hydrochloräther müsste demnach denselben Körper bilden.

Ich habe mich überzeugt, dass dieser Aether, ehe er das Kohlenstoffchlorid bildet, im Schatten ölartige Flüssigkeiten liefert, die weniger flüchtig sind, als der Aether selbst, und ich zweifle nicht, dass die erste dieser Flüssigkeiten die holländische Flüssigkeit sei. Als ich nämlich die Einwirkung des Chlors unterbrach, so wie ich glaubte, dass der Aether zerstört sei und die Analyse des gebildeten Oeles machte, fand ich diese nahe bis auf 2 p. C. = C_8 $(H_5$ $Cl_3)$ + H_2 Cl_2. Dieses Oel war ein Gemenge. Man kann verschiedene Hypothesen aufstellen und es betrachten als ein Gemenge von 1 At. der holländischen Flüssigkeit mit 1 Atom hydrochlorsauren Chlorätherens (C_8 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2) + (C_8 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2) = 2(C_8 H_5 Cl_5 + H_2 Cl_2), oder auch als ein Gemenge von 3 Atomen der holländischen Flüssigkeit mit einem Atom hydrochlorsauren Chlorätherens 3(C_8 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2) + (C_8 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2 = 4(C_8 H_5 Cl_3) + H_2 Cl_2). Diess konnte nicht anders sein, denn zu welcher Zeit man immer die Einwirkung des Chlors unterbrechen mochte, nur vorausgesetzt, dass noch kein Kohlenstoffchlorid gebildet sei, musste man

immer ein Gemenge finden, dessen Formel C_8 (H_2 Cl)$_8$ + H_2 Cl_2 sein muss.

Da der Doppeltkohlenwasserstoff und der Hydrochloräther zu Entstehung derselben Körper Veranlassung geben, so gehören sie derselben Reihe an.

Um das Kohlenstoffchlorid zu bereiten, brachte ich in eine Flasche, welche 2 Litre trocknes Chlor enthielt, einige Grammen Hydrochloräther. Als das Gemenge der Sonne ausgesetzt wurde, erschien sogleich eine dunkle rothe Flamme und die Flasche zersprang mir in der Hand in tausend Stücke, die mit einem Absatze von Kohle bedeckt waren. Da der Sonnenschein nicht sehr lebhaft war, fand die Explosion nicht augenblicklich Statt, ich hatte Zeit zu beobachten, wie die Flamme am obern Theile der Flasche begann und bis zur Mitte herabstieg.

Ich wiederholte den Versuch, wobei ich aber das Chlor im Schatten 24 Stunden darauf wirken liess. Ich ersetzte die gebildete Salzsäure durch trocknes Chlor und brachte die Flasche in die Sonne. Ich erhielt auf diese Weise Kohlenstoffchlorid. Dieses wurde in siedendem Alkohol aufgelöst, worauf es sich beim Erkalten in der Form farrnkrautähnlicher Blätter abschied, deren Seitenrippen perpendiculär auf der Hauptrippe standen und wieder unter rechten Winkeln mit vierseitigen Blättchen besetzt waren.

Ich wollte wissen, ob das Aequivalent der holländischen Flüssigkeit bei seiner Umwandlung in Kohlenstoffchlorid eine Theilung erlitten habe und ob das Aequivalent des letztern nicht C_4 Cl_4 + Cl_2 wäre. Zu diesem Behufe unterwarf ich der Wirkung des Chlors gasförmiges hydrochlorsaures Methylen; es condensirten sich einige ölige Tröpfchen, die ich in eine mit Chlor gefüllte Flasche brachte. Als ich diese dann in die Sonne brachte, entwickelte sich etwas Hydrochlorsäure, aber es bildete sich kein Kohlenstoffchlorid. Ich glaube daraus schliessen zu können, dass die Formel dieses letztern C_8 Cl_8 + Cl_4 sei, und diess erklärt sehr gut, warum der Körper die sonderbare Anomalie zeigt, sich mit Wasser nicht in Kleesäure und Salzsäure zu zersetzen, denn wenn C_8 Cl_{12} wirklich seine Formel ist, so könnte er bei der Zersetzung mit Wasser nur

die mit der Kleesäure isomerische Verbindung C_8 O_6 geben, eine Verbindung, die wahrscheinlich nicht bestehen kann.

Ich habe in meinen Tabellen das Chloroform in die Reihe des Methylens gestellt, und da das Hydrochlorat kein Kohlenstoffchlorid (chloride carbonique) giebt, so kann auch das Chloroform keins geben, wovon ich mich in der That durch Aussetzen dieses Körpers mit Chlor an die Sonne überzeugt habe. Da sich Salzsäure entwickelt, so muss sich nothwendig eine neue Verbindung bilden, vielleicht ein Kohlenstoffchlorür, das ich später untersuchen will *).

*) Den Schluss der Abhandlung bilden einige nicht hierher gehörige Betrachtungen über die Theorie der organischen Verbindungen, welche der Verf. aufgestellt hat. d. H.

Zur landwirthschaftlichen Chemie.

I.

Fortgesetzte Mittheilung chemisch-agronomischer Erfahrungen.

Von

M. A. Lampadius.

(Vergleiche B. IX. S. 129. dieses Journals und frühere daselbst citirte Mittheilungen.)

I. Fortgesetzte Beobachtungen über die Düngkraft der humussauren Verbindungen.

1. *Fortsetzung der Wahrnehmungen über die Vegetation der früher mit torfhumussauren Basen gedüngten Ackerbeete.*

a) Die Beete (s. B. IX. S. 132.) welche im Jahre 1836 nach der ersten Andüngung im 5ten Jahre mit Klee bestanden waren, blieben 1837 als Brache liegen. Am 10. Juli zeigten sie einen gut ausgewachsenen Grasbestand mit wenig Klee und am 13. wurden 9½ Cent. gutes Brachheu von ihnen eingefahren. Mitte August wurde dieses Stück Acker umgepflügt und soll bis zum Frühling 1838 liegen bleiben, um von Neuem mit Torfhumusdünger versehen und mit Kartoffeln bestellt zu werden.

b) Die Ackerfläche von 13060 Quadratfuss, welche 1835 mit 50 Dresdner Scheffeln Torfdünger angedüngt, den 27. Sept. 1836 eine sehr gute Winterroggenerndte gegeben hatte (½ Scheffel gab 5¼ Sch. Ausdrusch), konnte übler Witterung wegen zuerst den 24. April 1837 mit ¾ Scheffel Hafer besäet werden. Der auf diesem Acker erbauete Hafer stand zwar ziemlich gut, erreichte aber erst gegen Ende Septembers die nöthige Reife, musste

wegen übler Witterung zu lange auf den Stoppeln liegen, und als ich ihn endlich am 22. Oct. konnte einfahren lassen, waren viele Körner ausgefallen. Der Ausdrusch aus $1\frac{1}{2}$ Schock Gebinden gab nur knapp 3 Scheffel, d. i. das vierfache der Aussaat an Körnern. Dieser nicht sonderliche Erfolg war offenbar weniger dem Düngmittel als der Witterungsart dieses Sommers (vergleiche weiter unten) zuzuschreiben. Andere Aecker in der Nachbarschaft meiner Felder, die auf gewöhnliche Weise angedüngt waren, gaben ein ähnliches Resultat.

2) *Ferneres Verhalten des mit torfhumussauren Basen gedüngten Weinstockes* (s. d. J. B. V. S. 443. u. B. IX. S. 133.).

Da die Witterung schon in dem Elbthale der Vollendung der Vegetation des Weinstockes sehr ungünstig war, so stand um so weniger ein günstiger Erfolg in unserm rauhern Klima zu erwarten. Indessen war das Wachsthum des in Rede stehenden Weinstocks völlig kräftig; aber er blühete erst gegen Mitte des Julius. Der heisse August war nun zwar der Ausbildung der Beeren sehr günstig; allein im September blieb deren Wachsthum wieder bedeutend zurück, und heute den ersten November ist der ganze Weinstock noch grün belaubt, und mit 27 Stück noch ziemlich harten Trauben behängt. Ob derselbe noch im November — wenn nicht starke Fröste eintreten — reifen kann, wird sich zeigen. Da nun andere Weinstöcke in hiesiger Stadt an Geländern gezogen, zum Theil noch weiter zurück sind, so ist der Andüngung mit Torfcompost auch für dieses Gewächs eine nur vortheilhafte Wirkung zuzuschreiben.

3) *Fernere Beobachtung meines im Jahre 1836 allein mit Torfhumussalzen gedüngten Gartens* (s. d. J. B. IX. S. 133—35.).

In dem laufenden Jahre 1837 liess ich — um die aushaltende Kraft des Torfdüngmittels näher kennen zu lernen — die ganze Fläche der Gartenbeete von 2740 Quadratfuss, welche 1836 im Frühlinge 435 Pfd. des Gemenges von Torf, Kalkmehl, Ziegelmehl, Holzasche und pulverisirten Hornabfall erhalten hatte, *ganz ungedüngt* liegen, und bestellte dieselben — der ungünstigen Witterung wegen zum Theil sehr spät — auf die gewöhnliche Art. Die verspätete Bestellung ergiebt

sich unter andern daraus, dass zuerst gegen Ende Julius die Erbsen einen reichlichen Ertrag gaben, und die Brauchbarkeit grüner Bohnen mit dem 18. August begann und bis zum 17. October dauerte. Dennoch bin ich im Ganzen genommen mit dem Ertrage des Gartens hinlänglich zufrieden. Es geriethen gut, wenn auch 4 Wochen später als sonst: Erbsen, Bohnen, Pastinak, Möhren, Sallat in Menge, Petersilie, Roccambolzwiebeln, Runkelrüben und Blumenkohl. Alle Kohlsorten, die übrigens gut bestanden waren, litten im heissen August an nicht zu verhinderndem Raupenfrass. Die Kohlrüben geriethen noch mittelmässig; die Zwiebeln erreichten nur mittlere Grösse, und der Sellery, welcher noch jetzt in der Erde steht, ist stark im Kraut, hat aber kleine Knollen und viel Wurzelfasern. So bin ich denn mit dem Erfolge des Wagestücks, die hiesige düngerbedürftige Gartenerde — deren Hälfte wenigstens hätte frisch gedüngt werden sollen — ganz ungedüngt zu lassen, noch zufrieden genug, und hätte wahrscheinlich bei besserer Witterung noch mehr einsehen können, *dass auch in der Gartenerde die Wirkung der torfhumussauren Basen noch im zweiten Jahre* fortdauert. Indessen habe ich — um meinen Garten wieder von Neuem zu restauriren — ihn schon in diesen Tagen gut mit Kuhdünger andüngen lassen. Es haben daher die Leser für künftiges Jahr keine besondern Versuche mit künstlichen Düngmitteln in demselben zu erwarten.

4) *Neuere Versuche über die Anwendung des Torfcomposts auf die Obstbaumzucht.*

Es wurde den 5. Oct. 1836 folgender Compost gemengt:

a)	Gesiebter Brauntorfabfall von Helbigsdorf	250 Pfd.
b)	Kalkmehl (Hydrat) von Lengefelder Kalk	25 -
c)	Ziegelmehl	25 -
d)	Hartholzasche	12 -
e)	Weichholzasche	12 -
f)	Seifensiederausschlag	12 -
g)	Braunes halbverwesetes Baumlaub	25 -
		361 Pfd.

Dieses Gemenge blieb in meinem Hofe bis den 15. April, während welcher Zeit es dreimal umgeschaufelt wurde, liegen. Da der Winter genug Schnee und Regen gab, so war kein Begiessen des Haufens nöthig.

Um versuchsweise 24 Stück jüngere und mittelwüchsige Obstbäume mit diesem Compost zu düngen, wurde ein Maass desselben verwogen, und das Ganze sodann in 24 gleiche Posten vermessen. Die Masse wog zusammen 481 Pfd., hatte mithin durch Winterfeuchtigkeit 120 Pfd. am Gewichte zugenommen. Auf jeden Baum kamen daher 20 Pfd. frühlingsfeuchter oder 15 Pfd. herbsttrockner Torfcompost.

Die gewählten Bäume, welche diese Probedüngung erhalten haben, sind:

6 Stück junge Pflaumenbäume und
6 „ „ hochstämmige Aepfelbäume.

Sie sind vor 3 Jahren aus der Baumschule zu Klosterzelle ausgehoben und in meinen Rasengarten in einer Reihe mit 12 ganz ähnlichen Bäumen eingesetzt worden. Letzt genannte 12 Stück blieben zum Gegenversuche ungedüngt.

Ferner sind angedüngt:

12 Stück auf Rabatten stehender Franzobstbäume, alles Tafelobstsorten, als Muscatellerbirn, Pepinäpfel u. dergl. Diese sind vor 10 Jahren von Zelle entnommen gepflanzt, und seit 7 Jahren tragbar.

Die Andüngung genannter Obstbäume erfolgte am 17. April auf die Weise, dass mehrere Fuss im Umkreise des Baumes, jedoch mehrere Zolle vom Stamme entfernt, der Boden, ohne die Wurzeln zu verletzen, aufgelockert, und der Compost eingestreuet wurde. In dem laufenden Sommer habe ich noch keinen sehr merklichen Unterschied im Wachsthum dieser Bäume wahrnehmen können; jedoch haben einige derselben etwas stärkere Schösslinge als die nicht gedüngten ähnlichen getrieben. Den weitern Erfolg wird die Zeit lehren.

II. Neuere Versuche über die Beförderung des Kartoffelwachsthums durch salzsauren Kalk (Chlorcalcium).

In meiner *Lehre von den mineralischen Düngmitteln*, Leipzig bei Barth. 1833, stellte ich S. 39. die bisher beobachteten Wirkungen des salzsauren Kalks auf das Pflanzenwachsthum zusammen, und forderte Landwirthe, welche sich des Kalkens der Felder bedienen, auf, über dieses mineralische Düngmittel auf eine einfache wenig kostbare Weise Versuche anzustellen. Da mir aber bis jetzt keine Nachricht von der-

leichen neu unternommenen Versuchen zugekommen ist *), entschloss ich mich im vergangenen Frühlinge zu einem ersuche im Grössern, dieses Hülfsmittel bei dem Kartoffelbau zuwenden.

Wegen der so ungünstigen Frühlingswitterung konnte ich erst die Kartoffeln überhaupt — die ich sonst gern Anfangs pril auslegen lasse — mithin auch die zu diesen Versuchen stimmten, am 16. Mai dem Boden übergeben.

Ich liess ein Stück Haferstoppelfeld, sogenanntes ausgegenes, zu den vergleichenden Versuchen durch Aufpflügen nd Eggen gehörig vorbereiten. Dieses Feld war vor drei hren mit einem Gemenge von Pferde-, Schweine-, Rindieh- und Abtrittsdünger gehörig angedüngt worden, und hatte ch einander Kartoffeln und Kopfkohl, sodann Winterroggen nd darauf Hafer getragen.

Es wurden von diesem zubereiteten Acker 4 grosse Beete, des zu 8500 Quadratfuss Leipz. abgemessen, und zwischen dem Beete hinlänglicher Zwischenraum zum Umgehen derelben gelassen.

Die Bestellung der Beete war folgende:

Nr. 1. wurde ohne Düngmittel als Gegenprobe mit 2 Dresner Scheffeln = 280 Leipz. Pfund *Lerchenkartoffeln* belegt.

Nr. 2. erhielt dieselbe Menge Kartoffeln, und wurde folender Maassen angedüngt: Es wurde ein Scheffel Lengefeler gebrannter Kalk mit Wasser gelöscht, und gab 2⅕ Scheffel Kalkmehl, welches 240 Pfund wog. Es befanden sich ermöge einer unternommenen Analyse in demselben:

Kalkerde . .	174,1	Pfd.
Kieselerde . .	2,1	-
Thonerde . .	1,7	-
Talkerde . .	1,5	-
Eisenoxyd . .	0,4	-
Wasser . .	60,0	-
	239,8	Pfd.

*) Vor einiger Zeit brachte ich in Erfahrung, dass einer unserer hätigsten Landwirthe in hiesiger Umgegend, Hr. Oekonomierath Geyer auf Langerinne, dergleichen Versuche im Betriebe hat. Derelbe wird mir hoffentlich in der Folge erlauben, die Resultate seiner Versuche in diesem Journale bekannt zu machen.

Diese $2\frac{1}{5}$ Scheffel Kalkmehl wurden nun gleichförmig auf dem Beete ausgestreuet und gut untergeegt. Es bekam mithin jeder Quadratfuss 1 Loth = 240 Gran des Kalkmehls.

Nr. 3. erhielt dasselbe Quantum Kartoffeln mit eben der Kalkmenge, die aber mit Wasser, welches zuvor mit 2 Pfund *starker rauchender Salzsäure* zu 42 p. C. Säuregehalt vermischt war, gelöscht wurde. Der Berechnung zu Folge erhielt nun dieses Kalkmehl 1 Pfd. 29,5 Loth wasserfreien salzsauren Kalk, und es bekam jeder Quadratfuss des Beetes ausser dem Mehlkalk eine Menge von 1,72 Gran salzsauren Kalkes. Da früher schon Schübler und Mayer, s. d. Observationes quaedam botanico-physiologicae. Tubing. 1830, fanden, dass Chlorsalze nur in geringer Menge angewendet werden dürfen, wenn sie dem Pflanzenwachsthum zuträglich wirken sollen, so nahm ich zu diesem ersten Versuch nur eine so geringe Menge des salzsauren Kalks. Bei neuen Versuchen im künftigen Jahre werde ich steigende Verhältnisse desselben in Anwendung bringen.

Das Beet Nr. 4. endlich wurde nun auf gewöhnliche Weise mit 2 Fuder, wie oben angegeben, gemischtem Stallmist, angedüngt und mit 2 Scheffel Kartoffeln bestellt.

Erfolg vorstehender Andüngungsversuche.

In Hinsicht des Herganges der Vegetation vom 30. Mai an bis zu der Kartoffelernte am 12. October war Folgendes zu bemerken: Auf allen Beeten brachen die Pflanzen vom 30. Mai bis 5. Juni langsam ohne wahrnehmbaren Unterschied durch. In den ausgezeichnet fruchtbaren Monaten Juni und Juli zeigte sich das Wachsthum der Kartoffelpflanzen sehr gut. Offenbar blieben die Pflanzen auf dem Beete No. 1 zurück. Auf den übrigen 3 Beeten konnte ich keine auffallende Verschiedenheit wahrnehmen. Anfang Augusts traten die sämmtlichen Pflanzen der Beete 2. 3. 4 allmählig in Blüthe, die des Beetes No. 1 7 Tage später. Im August ging das Fortwachsen der Pflanzen wegen mangelnder Feuchtigkeit langsamer von Statten, und erst am 19. September fand ich die ersten Saamenäpfel angesetzt. Einige Wochen später hatte ein Nachtreif schon das Kartoffelkraut theilweise gebräunt und am 12. October liess ich, da das Kraut der Pflanzen bis zum Spitzen hin abgestorben war,

Kartoffeln herausnehmen und sogleich vermessen und einen eil der Maasse verwiegen. Von anhängender Erde gerei- t, wog der Scheffel Kartoffeln von dem Beete No. 1. 143 l. L., von No. 2. 142 1/4 Pfd., von No. 3. 142 Pfd., von . 4. 141 3/4 Pfd. Sie zeigten mithin alle ein etwas grösseres cifisches Gewicht, als die im Frühling ausgelegten, welches hl weniger einem grössern Stärkemehlgehalt, als vielmehr igen Pfunden im Scheffel mehr gebundenen Wassers zuzu- reiben ist; auch waren die Knollen, vorzüglich No. 1., et- s kleiner als die ausgelegten.

) Das Beet No. 1. gab 5 1/2 Scheffel = 786 1/2 Pfd. Knollen von kaum mittelmässiger Grösse in Vergleichung mit der ausgelegten Sorte.

) Das Beet No. 2. lieferte 9 Scheffel = 1280 Pfd. mittelmässig grosse Knollen.

) Das Beet No. 3. gab 10 1/2 Scheffel = 1491 1/2 Pfund von der Grösse wie No. 2.

) Das Beet No. 4. gab 13 Scheffel = 1837 3/4 Pfd. etwas mehr als mittelmässig grosse Knollen mit ungefähr 1/4 grösseren gemengt.

Es war mithin der Kartoffelertrag:

von No. 1.	dem Maasse nach	2,75fach,	dem Gew. nach	3,09fach.
von No. 2.	„ „ „	4,50fach,	„ „ „	4,56fach.
von No. 3.	„ „ „	5,25fach,	„ „ „	5,30fach.
von No. 4.	„ „ „	6,50fach,	„ „ „	6,71fach.

Ich ziehe nun aus vorstehenden Ertragserfolgen folgende lüsse:

) Der Kartoffelertrag blieb im vergangenen Sommer überhaupt hinter dem andern Jahre zurück, denn ich habe seit 30 Jahren von der Varietät mit Namen Lerchen-Kartoffel, immer das 8 bis 9fache der ausgelegten Knollen auf meinen Feldern wiedererhalten. Die Ursache liegt offenbar in der kürzern, ihnen zur Vollendung ihres Wachsthums dargebotenen Zeit.

) Das Kalkmehl allein gab dem magern Boden noch nicht ganz die doppelte Vermehrung seiner Fruchtbarkeit, und diese ist wohl mit davon abzuleiten, dass der Kalk dem Boden einen Theil Humus — von welchem auch der ma-

gerste noch einen Antheil enthält — entnahm und den Kartoffelpflanzen zuführte.

c) Das salzsauren Kalk enthaltende Kalkmehl vermehrte die Fruchtbarkeit des in Rede stehenden Bodens ziemlich doppelt, und der Ertrag von $1\frac{1}{2}$ Scheffel mehr als auf dem Beete No. 2. zeigte doch eine merkliche Vermehrung der Vegetationskraft und gab, wenn 2 Pfd. Salzsäure 4 Gr. zu stehen kommen, bei dem Mittelpreise der Lerchen-Kartoffeln, einer sehr wohlschmeckenden Varietät, des Scheffels zu 1 Thaler einen Ueberschuss von 1 Thaler 8 Gr. auf 8500 Quadratschuh Ackerfläche in Vergleichung mit bloser Kalkdüngung.

d) Dass der gut mit Stallmist angedüngte Acker den besten Ertrag geben würde, liess sich erwarten, und wahrscheinlich dürfte der Ertrag noch höher ausfallen, wenn man dem so gedüngten Acker ausser dem Stallmiste noch einen Antheil von Kalkmehl und salzsaurem Kalk gäbe.

Ist nun der Erfolg der Wirkung des salzsauren Kalks bei vorstehenden Versuchen auch kein glänzender, wie ich ihn nach Dübuc, Sprengel und Dietrich (s. S. 39 meiner *Lehre von den mineralischen Düngmitteln*) erwartete, so werde ich doch, da zumal die Witterung dieses Jahres störend einwirkte, dergleichen Versuche, vorzüglich mit grösseren Quantitäten von salzsaurem Kalk auf die Quadratfläche wiederholen.

III. Zugabe, die Witterung des Zeitraums vom November 1836 bis mit October 1837 in ökonomischer Hinsicht betreffend *).

1 8 3 6.

Der *November* liess sich in den ersten Tagen kalt, d. i. den 1sten und 2ten 1 bis 5° — 0° R. an; bald aber wurde es gelinder und die Temperatur hielt sich grösstentheils einige Grade + 0, und gegen das Ende sogar 4 bis 9° +. Der Monat gab mehr Regen wie Schnee, und zwar fiel in demselben 3,0743 Par. Zoll hoch Regen- und Schneewasser. Die Winterfrüchte waren gut aufgegangen und bestockt.

*) Bei diesen meteorologischen Nachrichten, die Freiberger Umgegend betreffend, habe ich zugleich die meteorologischen Tabellen meines Freundes, des Hrn. Prof. Reich, mit benutzt.

Im Anfange des *Decembers* bis zum 24sten wechselte die emperatur zwischen 0 und 4° +; vom 24sten bis zu Ende wischen 2 und 11° — 0. Bis zum 24sten fiel zuweilen Regen, dann aber wurden die Saaten gut mit Schnee bedeckt. ie Höhe des gefallenen Wassers betrug 2,0147 P. Z.

1 8 3 7.

Die Kälte, zwischen 0 um 10 — wechselnd, dauerte im *nuar* mit zuweiligem Schneefall bis zum 7ten fort, worauf einige Tage gelinde thauete, ohne dass jedoch die Schnee-ecke fortging. Vom 11ten an trat wieder mässiger Frost ein, id bis zu Ende des Monats wechselte die Temperatur, sich ehr unter 0 haltend, zwischen 2° + und 6° — 0. Die öhe des mehrentheils als Schnee gefallenen Wassers = 77752 Z.

Eben so mässig kalt hielt sich der *Februar*, und nur am en hatten wir 10,5° — 0; übrigens stand das Thermometer ehr 0, und zwischen 4° + und 6° — 0 wechselnd, fiel zueilen etwas Schnee. Die Saaten blieben noch bedeckt. Der Wasserfall betrug 1,80882 Z.

Der *März* liess sich bis zum 8ten etwas kälter an, jedoch l das Thermometer nicht unter 6° — 0. Vom 8ten bis zum)ten thauete es gelinde und zuweilen hatten wir 6 bis 7° +; doch schmolz der Schnee nicht ganz auf unsern Feldern. Am)sten schneiete es wieder stark und die Temperatur hielt sich bis 4° — 0 bis zum 27sten. Von da bis zu Ende war sie elinde und es fiel zuweilen etwas Schnee. Regen und Schnee l 1,48695. In Gärten und auf Feldern konnte bei uns noch cht gearbeitet werden.

Im ersten Drittheil des *Aprils* wechselten Frost und Thauetter zwischen 7 bis 8° — 0 und 6 bis 7 + 0. Es fiel bis egen den 14ten ziemlich so viel Schnee, als wegthauete. Vom en bis 11ten war der so starke, vorzüglich aber Norddeutschnd treffende Schneefall. Erst am 19ten April stellte sich wieer bei uns völliges Thauwetter ein und nur auf trocken gegenen Feldern konnte man vom 22sten an die Feld- und Garnbestellung anfangen. Gegen Ende des Monats wechselte die emperatur zwischen 5° und 14° +. Schnee und Regen gan 1,82570 Z. Wasserhöhe.

Der *Mai* war ausserordentlich regenreich, und die Bestel-

lung der Aecker und Gärten wurde sehr oft unterbrochen. Die Winterfrüchte standen jedoch auf trocknen Feldern gut. Am 11ten Mai gab es noch einmal gegen einen Fuss hoch Schnee. Die Temperatur war zwar über 0, aber sehr mässig, und erst gegen das Ende des Monats 17 bis 18° +. Regen war mit Inbegriff des Schnees die ungewöhnliche Menge von 5,42807 Z. gefallen, woraus sich ergiebt, wie wenig man Feldbestellung ausüben konnte. Die Linsen grünten zuerst gegen Mitte des Monats, welches sonst Ende Aprils bis zum 3ten Mai spätestens erfolgt.

Der *Junius* war ein höchst fruchtbarer und warmer Monat mit mässigem Regen. Die Wärme fiel nicht unter 5° +, hielt sich gewöhnlich 14 bis 15° + nnd stieg oft 18 bis 19° +. Regenwasser war 2,16681 Z. hoch gefallen. Die Sommerfrüchte, welche man endlich in der Erde hatte, wuchsen ausserordentlich kräftig.

Der *Julius* hielt sich mit Ausnahme einiger starken Regentage ungefähr wie der Junius. Vom 28sten Junius bis 5ten Julius und vom 8ten bis 13ten Julius gab es schöne helle Tage und man erntete viel und schönes Heu. Erst gegen Ende des Monats reiften die Gartenerbsen bis zum Gebrauch in der Küche und die Bohnenblüthe fing an. Die Wärme stieg zuweilen bis 20° + und selten in den Morgenstunden bis 5 bis 6° +. Die gefallene Regenmenge betrug 4,42264 Zoll.

Ein recht heisser Sommermonat war der *August*. Er hatte nur 10 Tage, an welchen es gelinde regnete. Die Hitze stieg an mehreren Tagen 22 bis 24° +. Die Erndte des Winterkorns fing im Untererzgebirge gegen Ende des Monats an. Die gefallene Wassermenge betrug 1,25519 Zoll.

Jedermann hatte nun der Erndte und Reife des Obstes wegen seine Hoffnung auf den *September* gesetzt, allein auch dieser Monat war wieder regenreich und nur vom 8ten bis 13ten war Erndtewetter. Die Temperatur hielt sich zwischen 6 + 0 und 15° +, einige Male, d. i. den 12ten und 13ten, stieg sie bis 18° +. Die Höhe des gefallenen Regens betrug 3,47189 Zoll. Am Schlusse des Monats standen noch sämmtliche Kartoffeln und es stand und lag viel Hafer, auch hie und da etwas Sommerroggen auf den Feldern. Frühobst war kaum reif und Grummet lag zwar reichlich, aber zum Theil im Verderben.

Endlich gab der *October* mitunter glücklicherweise noch einiges Erndtewetter, vorzüglich vom 21sten bis 23sten helle, windige Tage, und es wurde ziemlich alles, wenn auch mit viel Verlust an ausgefallenem Hafer und ausgewachsenem Sommerkorn, so wie das Grummet kaum brauchbar eingebracht. Das Spätobst warfen die Stürme Ende Octobers und Anfang Novembers halbreif von den Bäumen. Die Temperatur des Octobers hielt sich um 7 bis 8° + 0 und Regen war 1,68979 Zoll hoch gefallen.

Vermöge der im Vorigen verzeichneten, zum Theil ungünstigen Witterung wurde denn auch ein kaum mittelmässiger Ertrag der Vegetation erzielt und die Preise der Getreidearten, der Kartoffeln, des Fleisches und der Butter hoben sich bedeutend. Bemerkenswerth ist es noch, dass in hiesiger Gegend äusserst wenig Gewitter antrafen und auch nur einige von Bedeutung in der Entfernung beobachtet wurden.

II.

Ueber die Benutzung und chemische Zusammensetzung des Birkensaftes.

A. Zuckergehalt des Birkensaftes.

Von

Dr. Geiseler

in Königsberg in der Neumark *).

Der aus dem im Monat März angebohrten Stamme der Birke (Betula alba L.) in reichlicher Menge fliessende Saft enthält bekanntlich Zucker, und dieser Zuckergehalt ist es auch, der die Bildung von Kohlensäure und die Umwandlung des Saftes in ein moussirendes Getränk (Birkenchampagner) bewirkt. Um die Menge und die Art des im Birkensafte enthaltenen Zuckers zu bestimmen, verschaffte ich mir von einem zuverlässigen Förster in hiesiger Gegend eine Quantität des hier sogenannten Birkenwassers. Dasselbe war gelblichtrübe, wirkte nicht auf Reagenzpapier und hatte bei + 14° R. ein specifisches Gewicht von 1,050. Nach dem Filtriren verlor es

*) Aus dem Archiv d. Pharmacie. B. X. Heft 2. 3.

die gelbliche Färbung, wurde wasserhell und hatte nur noch ein spec. Gew. von 1,040. 16 Unzen von diesem wurden ohne einen Zusatz bei gelinder Wärme, so dass die Flüssigkeit nicht zum Sieden kam, bis zur Consistenz eines dünnen Schleims abgedampft. Derselbe löste sich in destillirtem Wasser nicht vollständig auf, und es blieben beim Filtriren der Auflösung 3 Gran eines citronengelben Pulvers zurück, das sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen nur wenig auflöste, durch verdünnte Säuren goldgelb, durch Alkalien bräunlich gefärbt, aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Auflösung durch Alaunauflösung gelb gefällt wurde, und deshalb für Farbestoff zu halten ist. Ihm ähnlich verhielt sich der beim Filtriren des frischen Saftes auf dem Filtrum verbliebene Rückstand, nur war dieser nicht in Alkohol vollkommen löslich, wahrscheinlich, weil er mit Staub oder anderen fremdartigen Dingen verunreinigt war.

Die von dem Farbestoff getrennte wässrige Auflösung wurde wiederum abgedampft und mit Alkohol vermischt, wodurch eine Trübung entstand, die sich später noch vermehrte. Nach dem Filtriren blieb auf dem Filtrum eine Masse zurück, die getrocknet gelblich weiss wurde, 4 Gran wog, mit Wasser benetzt etwas klebte, in einer grösseren Menge derselben, sich auflöste, aus dieser Auflösung aber durch Alkohol und Aether, so wie durch die Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxydes gefällt wurde, beim Verbrennen einen hornähnlichen Geruch verbreitete, also Eiweissstoff war.

Die alkoholische Auflösung wurde nun bei einer Temperatur von + 15° R. einige Tage hingestellt und beobachtet, ob sich Krystalle zeigen würden. Es erfolgte aber keine Krystallbildung und das Ganze war endlich zu einem dicken Syrup eingetrocknet, der einen sehr süssen Geschmack hatte. Ein Versuch, mittelst kalten Alkohols allen Schleimzucker zu entfernen und im Rückstande den etwa vorhandenen krystallisirbaren oder Krümelzucker zu gewinnen, blieb ebenfalls ohne Resultat, da sich Alles auflöste. Es war nunmehr die Ueberzeugung gewonnen, dass der Schleimzucker im Birkensafte enthalten ist, darum wurde die Auflösung bei der Wärme des Wasserdampfbades möglichst stark abgedampft und als Resultat ein

zäher dicker Syrup, an Gewicht 109 Gran, von gelbbräunlicher Farbe und ausserordentlich süssem, honigähnlichem Geschmack gewonnen.

Eine durch Abdampfen einer grösseren Menge Birkensaftes erhaltene Quantität Syrup, mit verschiedenen Getränken, als Wasser, Thee, Kaffee u. s. w. vermischt, versüsste dieselben eben so sehr, als eine gleiche Quantität sogenannten Meliszuckers.

Wenn man jetzt die Frage aufwirft, ob es wohl der Mühe werth sei, die Birken anzubohren, und den ausfliessenden Saft auf Zucker zu benutzen, so möchte ich diese Frage bejahen, denn, wenn gleich der Birkensaft nicht so viel Zucker, wie der Ahornsaft, liefert und nicht krystallisirbaren, sondern nur Schleimzucker, so sprechen doch für die Benutzung folgende Umstände:

1) Es existiren namentlich im nördlichen Europa sehr viele und grosse Birkenwälder.

2) In diesen Gegenden hat das zur Abdampfung des Saftes nöthige Holz nicht einen so grossen Werth, dass dieser in Anschlag zu bringen wäre.

3) Wenn das Abzapfen des Saftes vorsichtig geschieht, und die Oeffnungen nach dem Ausfluss desselben gut verspundet werden, so wird dadurch dem Gedeihen und Wachsthum der Birke nicht geschadet und es kann das Abzapfen alljährlich wiederholt werden.

4) Eine gesunde Birke mittler Grösse giebt wenigstens 8 Quart Saft, und diese liefern nach obigem Versuche etwa ¼ Pfund Schleimzucker. Aus 100 Birken, die eben keinen grossen Raum einnehmen, würden daher 25 Pfund Zucker erhalten werden, die einen Werth von fast 4 Rthlr. haben würden. Dazu kommt noch, dass jede Birke so viel Reisig jährlich giebt, als zur Abdampfung von 8 Quart Flüssigkeit erfordert wird.

5) Da die Birke ein ziemlich hohes Alter erreicht, deshalb sehr lange auf Zucker benutzt werden kann, überdiess selbst im hohen Norden gut fortkommt, ihre Blätter einen brauchbaren Farbestoff (Schüttgelb) liefern, und ihr Holz zu den besten Hölzern gehört, so gewährt die Anpflanzung derselben gewiss grossen Vortheil.

6) Die Darstellung des Zuckers aus dem Birkensafte erfordert nur ein einfaches Abdampfen desselben in gewöhnlichen Kesseln, und kann selbst in der kleinsten ländlichen Haushaltung vorgenommen werden, denn die Abscheidung der geringen Mengen von Farbe- und Eiweissstoff ist, da diese unschädlich sind, durchaus nicht erforderlich.

B. *Chemische Untersuchung des Birkensaftes.*

R. Brandes.*)

Ich hatte eine zufällige Veranlassung in diesem Frühjahr mit dem Saft der Birken (*Betula alba*) einige Versuche anzustellen. Dieser Saft ist bereits von Vauquelin und John untersucht worden. Vauquelin fand darin braunfärbenden Extractivstoff, Schleimzucker, Essigsäure, essigsauren Kalk und Alaunerde (*Scherer's Journ. IV. 95.*) Der Saft, welchen Vauquelin untersuchte, röthete nach seiner Beschreibung das Lackmuspapier stark, schmeckte milde, etwas süss, und war farblos.

Der Saft, welchen John untersuchte, war farblos durchsichtig, wie Wasser, geruchlos, schmeckte kaum süsslich, entwickelte beim Schütteln Luftblasen und trübte sich in verschlossenen Gefässen, indem sich ein weisses Pulver, kohlensaurer Kalk, abschied. In einer Temp. von 24—30° R. setzte sich eine albuminöse Substanz ab, und der Saft wurde sauer, und zugleich ging er in geistige Gährung. In dem Safte fanden sich Zucker 0,23, ferner Gummi, Eiweiss, saurer kohlensaurer Kalk, essigsaures Salz und vielleicht auch weinsteinsaures, was aber nicht eigentlich durch die Untersuchung dargethan wurde (*John's chem. Schrift. III. 4.*).

Es war am 24. April in diesem Frühjahr, wo die Birken, wegen der anhaltend kalten Witterung und des bedeutenden Schneefalls im Anfang April, wie alle andern Bäume, sehr spät ausschlugen, und eben die Blattknospen sich zeigten, als

*) Arch. d. Pharm. Bd. X, Heft 2. 3.

ich mehrere Birken von verschiedenem Durchmesser anbohrte, wobei ich eine bedeutende Verschiedenheit in der Ergiebigkeit des Saftes bemerkte. Folgende Data geben hiervon eine Uebersicht.

Eine Birke, die einen Fuss im Durchmesser hatte, gab, als in das Bohrloch eine Federspule gesteckt war, sogleich nach dem Anbohren 48 Tropfen Saft in der Minute. Das Bohrloch war 1 Fuss über dem Boden angebracht. Aus einem andern Bohrloch, 7 Fuss über dem Boden, tröpfelten sogleich 32 Tropfen in der Minute, nach 5 Minuten später nur noch 20 Tropfen in der Minute.

Eine Birke von $^3/_4$ Fuss im Durchmesser, 6 Fuss über dem Boden angebohrt, gab sogleich 70 Tropfen in der Minute, nach einer Stunde hatte die Schnelligkeit des Tröpfelns so abgenommen, dass nur noch 10, und nach noch 2 Stunden nur noch 9 Tropfen in der Minute kamen.

Eine andere Birke von ähnlichem Durchmesser wie die vorige, 3 Fuss über dem Boden angebohrt, gab sogleich 59 Tropfen in der Minute, fünf Minuten darauf nur noch 30, nach einer halben Stunde nur noch 9 Tropfen in der Minute.

Eine Birke von $^3/_8$ Fuss im Durchmesser gab 4 Fuss über dem Boden sogleich nach dem Anbohren 30, nach fünf Minuten aber nur noch 10 Tropfen.

Eine Birke von ähnlichem Durchmesser gab 3 Fuss über dem Boden angebohrt, sogleich 18, 3 Fuss, höher sogleich 22, und in einer Höhe von 7 Fuss sogleich 17 Tropfen in der Minute.

Eine Birke von einem halben Fuss im Umfang gab 18 Stunden nach dem Anbohren 18, und 24 Stunden nach dem Anbohren noch 15 Tropfen in der Minute.

Der Birkensaft ist sogleich farblos, durchsichtig wie reines Wasser, ohne Geruch, schmeckt äusserst wenig süsslich, reagirt schwach sauer. Nach einiger Zeit trübt er sich weisslich und geht nach und nach in Gährung, es entwickeln sich Luftblasen darin, und sein spec. Gew. bleibt kaum mehr das des Wassers. Vier Tage nach der Gewinnung, wie ich erst die Untersuchung beginnen konnte, war es nur 0,980.

Der Saft im frischen Zustande wird durch oxalsaures Am-

moniak schwach getrübt, auch durch Bleiessig, salpetersaures Silber und Chlorbaryum.

a) 20 Unzen Birkensaft wurden im Wasserdampfbade bis zur Hälfte ihres Umfangs verdunstet, es hatte sich eine flockige Materie darin abgesondert, die auf einem Filter gesammelt wurde und ½ Gran wog. Diese Materie war in Wasser und Alkohol unlöslich, in kaustischer Kalilösung wurde sie aufgenommen; beim Verbrennen stiess sie einen starken ammoniakalischen brenzlichten Geruch aus und hinterliess eine Asche, die aus phosphorsaurem Kalk bestand, aus etwas kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Kalk. Diese Substanz verhielt sich demnach wie *Eiweiss.*

b) Die vom Eiweiss abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet. Es blieb ein dicker zäher syrupartiger Rückstand, der merklich sauer, aber ziemlich süss schmeckte. Dieser wurde mit Alkohol von 95% gekocht, der Alkohol, heiss abgegossen, trübte sich beim Erkalten, und es legten sich in dem Glase kleine deutliche Krystalle von Zucker an. Dieses Auskochen wurde oft wiederholt, bis der Alkohol keine merklich auflösende Wirkung mehr auf den Rückstand äusserte. Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wurde einstweilen bei Seite gesetzt.

c) Von den alkoholischen Flüssigkeiten aus *b*) wurde der Spiritus abdestillirt, und nachdem der Rückstand möglichst eingetrocknet war, derselbe mit Aether in Berührung gebracht. Die ätherische Auflösung hinterliess beim Verdunsten einen geringen Rückstand, der aus weissen durchsichtigen kleinen Krystallen bestand. Diese reagirten sauer, gaben mit Eisensalzen keine Veränderung, wurden durch Bleiessig stark getrübt, mit neutralem weinsteinsaurem Kali entstand sogleich keine Wirkung, als aber das Ganze im Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet und nun mit Wasser wieder übergossen wurde, blieb ein weisser körnig krystallinischer Rückstand von Weinstein. Es war also bestimmt in der untersuchten Substanz *Weinsteinsäure* vorhanden.

d) Die in Aether ungelöst gebliebene Masse aus *c*) wurde in Wasser aufgelöst und verdunstet, bis zu einer syrupartigen Flüssigkeit. Man liess diese längere Zeit stehen, aber

es bildete sich keine krystallinische Erstarrung, nur auf der Oberfläche erschien eine Art krystallinischer Haut, auch hatte die Substanz viel von ihrer früheren Süssigkeit eingebüsst. Ohne Zweifel war der Zucker, der sich vorher in deutlich krystallinischer Gestalt darin gefunden hatte, durch die Einwirkung der Säure in der höheren Temperatur des Verdampfens ganz umgeändert worden, und nicht mehr krystallisirbar. Sie schmeckte entfernt süsslich, aber etwas unangenehm und hinterher bitterlich. Beim Erhitzen im Platinlöffel schwoll sie auf, und verbrannte ohne ammoniakalische Dämpfe auszustossen, mit Hinterlassung einer geringen Asche, in welcher Kali, Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure erkannt wurde.

Die wässrige Auflösung dieser Substanz wurde durch Bleiessig stark getrübt; salpetersaures Silberoxyd brachte eine Trübung darin hervor, die im Lichte sich schwärzte, und in Ammoniak sich auflöste, Chlorbaryum bewirkte eine ziemliche Trübung, die durch Salzsäure nicht völlig sich wieder auflöste. Gallustinctur und Leimlösung brachten keine Veränderung darin hervor; Kalkwasser nach einiger Zeit eine Trübung; Chlorplatin zeigte sogleich keine Veränderung, aber nach Verdunsten der Flüssigkeit blieb beim Wiederauflösen deutlich etwas Chlorplatinkalium zurück. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wurden Spuren von Essigsäure daraus entwickelt.

Diese Substanz verhielt sich wie Zucker (der in Schleimzucker verwandelt war) mit *färbendem Extractivstoff*, etwas *Chlorkalium*, *saurem weinsteinsaurem Kali*, *essigsaurem Kali* und *schwefelsaurem Kalk*, die ganze Masse wog 22,6 Gran.

c) Der in *b*) in Alkohol unlöslich gebliebene Rückstand wurde mit Wasser behandelt, worin er sich bis auf einen geringen Rückstand, ohngefähr 1/2 Gran betragend, auflöste. Dieser Rückstand verhielt sich als eine *albuminöse stickstoffhaltige Materie*. Die davon gesonderte wässrige Auflösung hinterliess nach Verdunsten eine Substanz, die 18,5 Gran wog und folgende Eigenschaften zeigte: Sie war hellbräunlich gelb, hatte keinen ausgezeichneten Geschmack, war anfangs entfernt süsslich, hinterher etwas bitterlich und säuerlich. Beim Verbrennen im Platinlöffel blähete sie sich stark auf, stiess brenzlichriechende

Dämpfe aus, die anfangs sauer reagirten; zuerst rochen die Dämpfe auch etwas nach verbrennender Weinsteinsäure.

Alkohol mit dieser Substanz gekocht, nahm eine höchst unbedeutende Menge daraus auf, es blieb nach Verdunsten der Auflösung eine Spur eines weissen Rückstandes, der in Wasser sich auflöste, schwach sauer reagirte, und in Kalkwasser eine geringe Opalisirung bewirkte. Die wässrige Auflösung des Extractes, nach der eben bemerkten Behandlung mit Alkohol, wurde durch Galläpfeltinctur getrübt; salpetersaures Silberoxyd bewirkte darin eine Trübung, die durch Salpetersäure nicht völlig wieder verschwand; Eisenoxydsalz bewirkte darin eine dunklere Färbung ohne Niederschlag; oxalsaures Ammoniak eine starke Trübung, nach einiger Zeit setzte sich ein Bodensatz ab, der in Salpetersäure völlig sich wieder auflöste. Kaustisches Kali bewirkte eine schwache Trübung, Bleiessig eine starke Trübung. Chlorplatin ergab nach Zusatz, Verdunsten und Wiederauflösen des Rückstandes einen ziemlichen Gehalt an Kali zu erkennen.

Ein Theil der Substanz wurde eingeäschert, und gab eine weisse Asche, die Kali, Chlor, Kalk, Schwefelsäure und Kohlensäure enthielt. Die hier geprüfte Substanz war sonach in *Alkohol unlöslicher*, *färbender Extractivstoff*, *etwas Gummi*, *azotisirte in Wasser lösliche Materie* mit Spuren von *saurem weinsteinsaurem Kali*, *Chlorkalium* und *schwefelsaurem Kalk*.

Resultate.

Der Birkensaft enthält nach dieser Untersuchung in 20 Unzen.

Zucker, mit etwas in Alkohol löslichem Extractivstoff; Chlorkalium, saurem weinsteinsaurem und essigsaurem Kali und schwefelsaurem Kalk	22,6 Gran
Etwas freie Weinsteinsäure.	
In Alkohol unlöslichen Extractivstoff, mit etwas Gummi, azotisirter in Wasser leichtlöslicher Materie, mit Spuren von weinsteinsaurem Kali, Chlorkalium und schwefelsaurem Kalk	18,5 —
Eiweiss	1,0 —

Der Zucker ist wohl krystallisirbarer Zucker, wird aber durch die Verdampfung mittelst der freien in dem Safte enthaltenen Säure in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt, wobei sich auch etwas Humussäure bilden dürfte, denn es fanden sich beim Wiederauflösen jener Masse einige in Wasser unlösliche, in Kali leicht lösliche braune Flocken, die wahrscheinlich Humussäure waren, was aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Eiweiss und die azotisirte in Wasser lösliche Substanz dürften in dem Birkensafte als solche vorhanden sein, was aber die färbenden Extractivstoffe betrifft, so sind sie wahrscheinlich Producte der Einwirkung der Luft auf den Saft, während des Verdampfens gebildet.

Die Gegenwart von Weinsteinsäure in dem Birkensafte ist hier bestimmt erwiesen. Wo man freie Weinsteinsäure in einer geringen Menge vermuthet, ist die Behandlung zu empfehlen, neutrales weinsteinsaures Kali zuzusetzen, und wenn dadurch keine Trübung entsteht, das Ganze in einem Uhrgläschen abzurauchen, im Fall des Vorhandenseins wird man bei dem Wiederauflösen des Rückstandes einen körnigen Rückstand von Weinstein bemerken.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Selbstentzündung von eingetrocknetem Leinöl.*

(Philos. Magaz. Septbr. 1837.)

Die freiwillige Erhitzung von Leinöl in Berührung mit vegetabilischer Faser und porösen Substanzen hat man schon oft wahrgenommen, dagegen ist diese Erscheinung noch nicht an trocknem und hart gewordenem Oele beobachtet worden.

Ein Fabrikant zu Plymouth liess vor etwa zwei oder drei Jahren Mennige mit Oel zusammenreiben; ein Fass mit dieser Mischung hatte man bei Seite gestellt, und sie war dabei vollkommen hart und unbrauchbar geworden, was bei dieser Mischung sehr leicht geschieht. Es wurde einige Monate darauf zerschlagen und der Inhalt gepulvert, um ihn vielleicht benuzzen zu können. Diess war Abends geschehen und das Pulver in ein Gefäss gebracht worden. Am andern Morgen bemerkte man einen Feuergeruch und es fand sich, dass Rauch aus dem Gefässe aufstieg. Es wurde Wasser darauf gegossen und nach dem Erkalten der Inhalt untersucht. Der Boden des Gefässes fand sich verkohlt, die Substanz zunächst an demselben braun und theilweise reducirt. Diess erstreckte sich bis zum Mittelpuncte der Masse, von wo aus sie sich chocolatenfarbig bis zur Oberfläche abschattirt fand, die ihre rothe Farbe behalten hatte, aber wie die ganze übrige Masse hart zusammengebacken war.

Derselbe Fabrikant braucht grosse Quantitäten von geöltem Papier, die er, wenn sie vollkommen trocken sind und nicht

ehr kleben, bisweilen in Haufen übereinander schichtete, al-
in er ist immer genöthigt gewesen, sie wieder auseinander
legen, wegen der entstehenden Hitze, die eine Entzündung
fürchten liess.

2) *Bereitung des doppeltkohlensauren Kali's.*

Herr Prof. Wöhler *) hat gefunden, dass die Bildung
s doppeltkohlensauren Kali's aus einfach kohlensaurem und
ohlensäure, die sonst sehr langsam erfolgt, durch Vermittlung
r Porösität von eingemengter Kohle ausserordentlich leicht
att findet. Man verfährt auf folgende Weise. Man verkohlt
hen Weinstein in einem bedeckten Tiegel, befeuchtet die koh-
e Masse schwach mit Wasser, füllt sie in ein geeignetes
fäss und leitet Kohlensäuregas hinein. Die Absorption der-
ben geschieht mit solcher Heftigkeit, dass sich die Masse
rk erhitzt, daher man auch das Gefäss, um die Wiederzer-
zung des gebildeten Bicarbonats zu verhüten, mit kaltem
asser zu umgeben hat. An der Temperaturabnahme erkennt
n, wann die Sättigung beendigt ist. Man laugt dann die
sse mit der geringsten nöthigen Menge Wassers von + 30
-40° aus. Beim Erkalten der abfiltrirten Auflösung schiesst
grösste Theil des Bicarbonats in schönen Krystallen an.

3) *Ueber Marcet's Xanthic-Oxyd.*

Liebig und Wöhler **) haben Gelegenheit gefunden,
en fast blos aus diesem seltenen Körper bestehenden Blasen-
in zu untersuchen, welchen Hofrath Langenbeck im Jahre
16 durch den Steinschnitt aus der Blase eines achtjährigen
aben entfernt hatte.

Das chemische Verhalten fanden sie ganz so, wie es von
arcet angegeben worden ist. Von Harnsäuresteinen unter-
eidet er sich dadurch, dass er von siedendheisser Salpeter-
ire ohne Gasentwicklung aufgelöst wird und dass die Auflö-
g beim Verdunsten eine lebhaft citrongelbe Masse zurück-
st, die vom Wasser mit lichtgelber, vom kaustischen Kali

*) Pogg. Ann. 1837. No. 6.

**) Pogg. Ann. 1837. No. 6.

aber mit tief rothgelber Farbe aufgelöst wird. Das Purpurroth der Harnsäure ist auf keine Weise damit hervorzubringen. Die Verf. unterwarfen Xanthoxyd, welches sie aus dem Steine durch Auflösen in Kali und Hindurchleiten von Kohlensäure durch die Auflösung, wobei es als weisses Pulver niederfiel, rein dargestellt hatten, der Elementaranalyse und fanden dabei das interessante Resultat, dass die Substanz die Zusammensezzung der Harnsäure hat minus 1 At. Sauerstoff. Sie schlagen daher den Namen *Harnoxyd* dafür vor.

	Gefunden:	Atome:	Berechnet:
Kohlenstoff	39,28	5	39,86
Stickstoff	36,35	4	36,72
Wasserstoff	2,95	4	2,60
Sauerstoff	21,42	2	20,82
	100,00		100,00.

Die Zusammensetzungsformel ist also $C_5\ N_4\ H_4\ O_2$, oder $C_5\ N_4\ H_4 + O_2$, wenn man die der Harnsäure ausdrücken will durch $C_5\ N_4\ H_4 + O_3$.

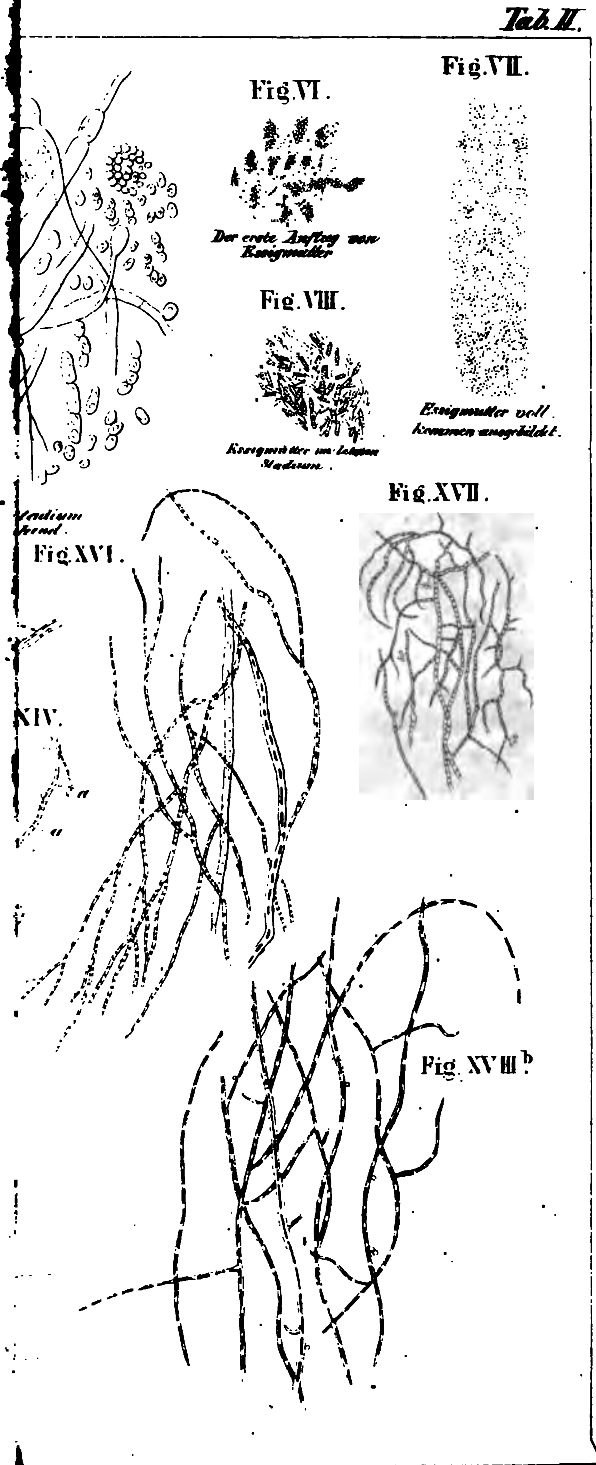
4) *Proportionirte Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd.*

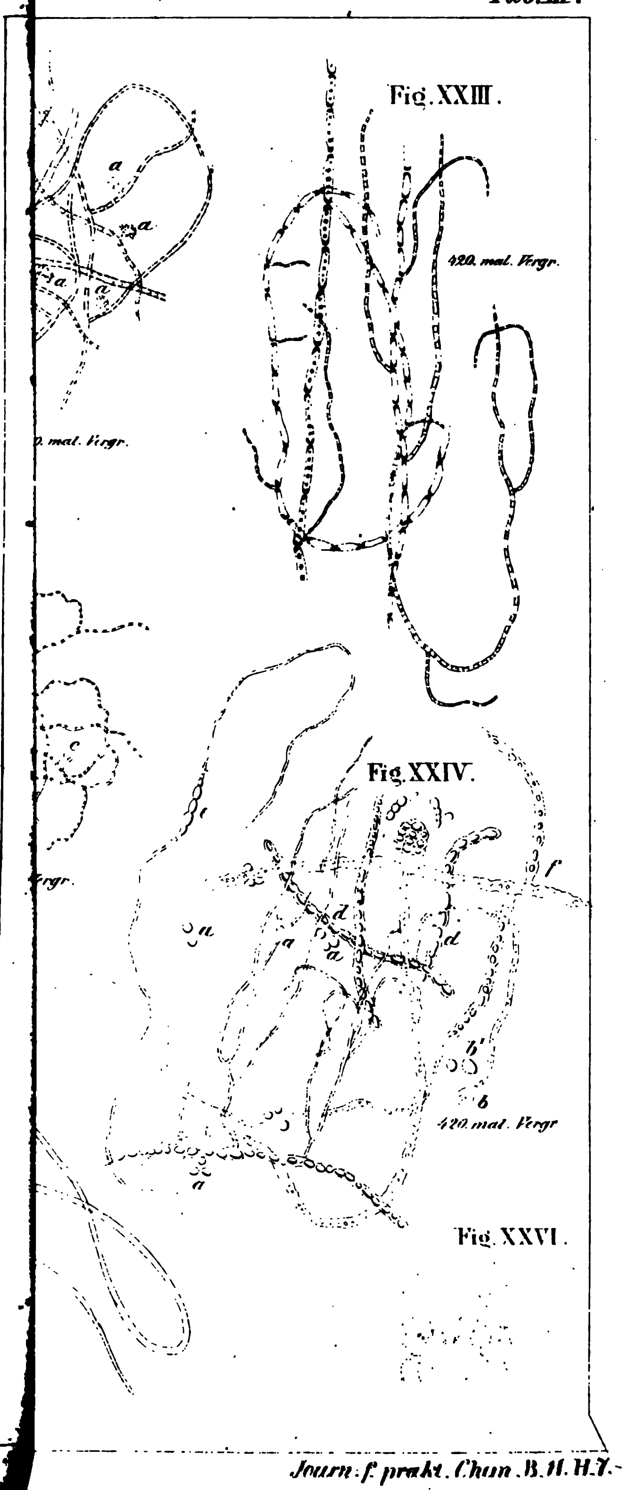
W ö h l e r *) bemerkt, dass wenn die Auflösung eines Bleisalzes ein Silbersalz enthält, kaustisches Kali darin einen gelben Niederschlag bewirkt, der in Kali unlöslich ist und durch Digestion mit Kali von dem mitgefällten freien Bleioxyde getrennt werden kann. Zufolge der Analyse ist dieser gelbe Körper eine Verbindung von 1 At. Silberoxyd mit 2 At. Bleioxyd und enthält in 100 Theilen:

34,23 Silberoxyd
65,77 Bleioxyd.

Am Lichte wird sie schwarz. Beim Glühen giebt sie metallisches Silber und Bleioxyd. In Wasserstoffgas wird sie bei gelinder Hitze zu einer leichtschmelzbaren Legirung der beiden Metalle reducirt. In Salpetersäure ist sie leicht löslich.

*) Pogg. Ann. 1837. No. 6.


Fig. VI.
Der erste Anflug von Essigmutter
Fig. VII.
Essigmutter voll-
kommen ausgebildet.
Fig. VIII.
Essigmutter im letzten
Stadium.
Fig. XVII.
Fig. XVI.
XIV.
a
a
Fig. XVIII b.


Fig. XXIII.
420. mal. Vergr.
0. mal. Vergr.
Fig. XXIV.
Vergr.
420. mal. Vergr
Fig. XXVI.
a
c
d
f
b
b'

Physiologie und organische Chemie.

I.

Ueber das Vorkommen des Harnstoffes im thierischen Körper ausserhalb des Harns.

Von

RICHARD FELIX MARCHAND.

1) Aufsuchen des Harnstoffes im gesunden Blute.

Es ist ein Problem in der Physiologie, ob die Secretionsorgane im thierischen Organismus die Stoffe, welche sie ausscheiden, wirklich erst bilden, oder die schon gebildeten nur aus dem Blute isoliren. Die meisten Chemiker und an ihrer Spitze Chevreul glaubten sich der letzteren Meinung anschliessen zu müssen, namentlich wohl in Beziehung auf die Ausscheidung des Harnstoffs, besonders nachdem durch die Versuche von Prévost und Dumas das Erscheinen desselben im Blute nach der Exstirpation der Nieren nachgewiesen war. Die Physiologen setzten sich dieser Ansicht entgegen, und suchten sie mit ihren eigenen Waffen zu bekämpfen, indem sie von den Chemikern verlangten, den Harnstoff im Blute nachzuweisen, ohne dass eine Exstirpation der Nieren vorgekommen wäre. Die letzten Gelehrten, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, sind Mitscherlich, Gmelin u. Tiedemann *). Nachdem sie durch vorläufige Versuche sich

*) Poggend. Ann. B. XXXI.

versichert hatten, dass man noch $1/_{250}$ Harnstoff im Blute auffinden könnte, unternahmen sie die Untersuchung von 10 Pfund Kuhblut, ohne jedoch in demselben eine Spur von Harnstoff nachweisen zu können. Sie sagen nicht, ob sie Venen- oder Arterienblut angewandt haben.

Obgleich die genannten Autoritäten eine jede Wiederholung dieses Versuches überflüssig zu machen schienen, so unternahm ich dennoch dieselbe, und zwar mit einigen Modificationen. Schon Prévost und Dumas sprechen sich dahin aus, dass es uns nicht wundern dürfe, keinen Harnstoff im gesunden Blute zu finden, indem derselbe ununterbrochen ausgeschieden würde, daher sich stets nur in einer höchst geringen Menge im Blute befände, die leicht der Aufmerksamkeit der Chemiker entgehen könnte. Es musste daher einmal darauf geachtet werden, die göstmöglichste Menge Blut einem Thiere in der möglichst längsten Zeit zu entziehen; und zweitens das Blut an einer Stelle aufzufangen, die seinem Eintritt in die Nieren am nächsten läge. Wenn auch nicht alles Blut durch die Nieren geht, und dort gleichzeitig des Harnstoffs beraubt wird, sondern vielmehr noch ein grosser Theil in der Aorta desc. weiter strömt, ohne den Harnstoff, den es enthält, verloren zu haben, so ist doch die absolute Menge des Harnstoffs im Blute, unterhalb der Renalgefässe offenbar viel geringer als oberhalb derselben.

Um diesen Anfoderungen so viel als möglich zu genügen, wurde der Versuch in folgender Art angestellt: Einem grossen, munteren Hunde, wurde das Abdomen von der linken Seite her geöffnet, in die Aorta, ungefähr einen halben Zoll oberhalb des Abgangs der Renalarterien eine enge, messingene Canüle eingesetzt, und nun eine Ligatur unterhalb derselben um die Aorta gelegt, so dass alles Blut dieses Gefässes gezwungen war, durch die Canüle auszuströmen. Nach ungefähr einer Stunde starb das Thier, und die aufgefangene Blutmenge betrug bis gegen 3 Pfund. Bei der Operation war ohnehin ein starker Blutverlust entstanden. Das Blut wurde durch Schütteln mit Steinen vom Faserstoff befreit, dieser mit absolutem Alkohol sorgfältig ausgezogen, und diese Flüssigkeit mit der alkoholischen Lösung des im Wasserbade bis zur Trockniss abgedampften übrigen Blutes vermischt. Die fernere Auf-

suchung des Harnstoffs in dieser Flüssigkeit geschah ganz in der Art, wie sie von Mitscherlich, Gmelin und Tiedemann (P. Ann. XXXI. p. 310.) beschrieben worden ist.

Indess konnte ich aller angewandten Sorgfalt ungeachtet auch nicht die geringste Spur davon auffinden, obgleich ich mich durch einen Präliminarversuch überzeugt hatte, noch $^1/_{400}$ im Blute wenigstens spurenweise entdecken zu können.

Es schien mir interessant zu sein, zu erfahren, welcher Bestandtheil im Blute es vorzüglich sein möchte, der den darin enthaltenen Harnstoff, oder den absichtlich hinzugesetzten, wenn die Quantität weniger als $^1/_{400}$ ist, unserer Aufmerksamkeit entzieht. Zunächst dachte ich natürlich an den Eiweissstoff, da dieser durch seine dichte und feste mechanische Gerinnung ein grosses Hinderniss für die Ausscheidung des Harnstoffs sein musste. Es wurden daher 200 Grm. Blutserum mit 1 Grm Harnstoff vermengt, im Wasserbade eingedampft, und auf die bekannte Art der Harnstoff daraus abgeschieden. Trotz aller Vorsicht konnte ich nur 0,2 Grm. des angewandten Harnstoffs wieder erhalten. Auf welche Weise der Rest zurückgehalten wird, lässt sich nicht entscheiden; dass er eine chemische Verbindung mit dem Eiweiss eingehen sollte, ist nicht wohl anzunehmen, wenn auch eine solche zwischen ihm und den im Serum enthaltenen Salzen Statt finden sollte, deren Menge indess so unbedeutend ist, dass hiedurch nur ein sehr unmerkbarer Verlust entstehen könnte. Es wurden hierauf 12 Grm. frischer Faserstoff, durch Behandlung mit Aether vom anhangenden Fett befreit, in concentrirter Essigsäure aufgeweicht, und in kochendem Wasser gelöst. 0,5 Grm. Harnstoff, welche der Flüssigkeit zugesetzt wurden, konnten nur noch zu 0,25 Grm. nachgewiesen werden. Dieser Verlust ist sehr bedeutend, und ich glaube ihn nicht mit Unrecht, wenigstens eines Theils auf eine durch die anwesende Essigsäure bewirkte Veränderung schieben zu dürfen. Endlich prüfte ich noch das Verhalten des Harnstoffs zu dem Farbestoff; 10 Grm. Farbestoff, bei 40° C getrocknet, wurden mit 0,5 Grm. Harnstoff vermischt, und in Wasser gelöst. Durch Erhitzen bis zu 70° — 80° wurde die Auflösung coagulirt. Aus der Flüssigkeit, die von dem Coagulum abfiltrirt wurde, schied ich 0,28 Grm. Harnstoff aus, und durch Auswaschen des Coagulums noch

0,12 Grm., so dass der Farbestoff des Blutes offenbar am wenigsten die Menge des Harnstoffes verbirgt.

Es erhellt aus diesen Versuchen, dass offenbar das Eiweiss derjenige Stoff ist, der uns bei dem Aufsuchen des Harnstoffs am feindlichsten entgegentritt, wie ich auch aus einer andern Erfahrung schliessen kann. In den hydropischen Flüssigkeiten, in denen ich Harnstoff nachweisen konnte, betrug in dem einen Falle der Eiweissgehalt nicht ganz 3%, in einem andern 4%. Als er in einem dritten Falle bis auf 14% gestiegen war, konnte ich keine Spur von Harnstoff darin entdecken, und hier fehlten die übrigen Stoffe, welche uns im Blute so feindlich entgegentreten, bis auf die Salze, denen man doch unmöglich einen sehr bedeutenden Einfluss zuschreiben darf. —

Ungeachtet dieses negativen Resultates kann man doch sehr geneigt sein, die Präexistenz des Harnstoffes im Blute anzunehmen, um so mehr da sich durch eine einfache Rechnung nachweisen lässt, wie höchst wenig Harnstoff im Blute enthalten sein kann, so dass eine Auffindung desselben im gesunden Blute fast als eine Unmöglichkeit erscheinen muss. Es ist am Besten diese Rechnung bei dem Menschen anzustellen, wo die Data doch wenigstens mit einiger Sicherheit feststehen. Der Harn des Menschen enthält durchschnittlich 3% Harnstoff; wenn man annimmt, dass ein gesunder Mensch täglich 3 Pfund Urin lässt, (eine schon ziemlich bedeutende Quantität) so scheidet er innerhalb 24 Stunden ungefähr 3 Loth Harnstoff aus. Es ist nothwendig, dass aller Harnstoff, der im Menschen gebildet wird, auch ausgeschieden wird, indem sonst irgendwo, und am wahrscheinlichsten im Blute eine Anhäufung desselben Statt finden würde, wie man es bei Krankheiten wirklich wahrnimmt. Es werden folglich auch innerhalb 24 Stunden 3 Loth Harnstoff gebildet. Es ist gar kein Grund vorhanden anzunehmen, dass nicht die Bildung des Harnstoffs gleichförmig fortschreiten sollte, sondern zu einer Tageszeit grösser wäre als zu der andern. Man könnte zwar glauben, dass kurz nach genossener Mahlzeit die Erzeugung dieses Körpers energischer vor sich ginge, aber es wird unten gezeigt werden, wie diese beiden Phänomene, die Verdauung und Bildung des Harnstoffes ganz unabhängig von einander sind. Wenn sich nun im Verlaufe von 24 Stunden in der

ganzen Masse des Bluts 3 Loth Harnstoff bilden, die ununterbrochen, wenigstens grossentheils ausgeschieden werden, so kann sich in der ganzen Blutmasse während einer Stunde auch nur der 24ste Theil von 3 Loth befinden. Nimmt man durchschnittlich im menschlichen Körper 20 Pfund Blut an, so findet sich in einem Pfunde Blut innerhalb 24 Stunden $^3/_{20}$ Loth Harnstoff, innerhalb einer Stunde $^3/_{20 \cdot 24} = {}^3/_{480}$ Loth. Wenn man sich nun das zu untersuchende Blut durch einen Aderlass verschaffen wollte, dessen Dauer wir auf eine Viertelstunde, und dessen Menge wir auf ein Pfund Blut festsetzen wollen, so sieht man leicht, dass sich in diesem Pfunde Blut $^3/_{1920}$ Loth oder der 61440ste Theil des angewandten Blutes an Harnstoff finden würde, woraus klar hervorgeht, dass die Menge desselben der angestrengtesten Aufmerksamkeit der Chemiker entgehen musste. Wenn auch alle oben angegebenen Voraussetzungen grobe Fehler in sich schlössen, und man Mittel fände, die hinderlichen Umstände wenigstens grossentheils zu umgehen; so leuchtet doch ein, dass man schwerlich aus dem so ungünstigen Verhältniss von $^1/_{61440}$ ein günstiges von $^1/_{400}$ herausbringen könnte, welches selbst noch nicht ohne Schwierigkeiten für den Experimentator ist *). —

Es wäre daher, da man die Unmöglichkeit, den Harnstoff im gesunden Blute zu finden, a priori nachweisen kann, ganz überflüssig gewesen, den obigen Versuch, der ohnehin die Grausamkeit einer Vivisection erfoderte, anzustellen, wenn man es nicht zu oft erfahren hätte, wie der Erfolg des Experiments ein anderer ist, als man erwartet hatte, und aus diesem Grunde mag man dasselbe für gerechtfertigt halten. Ich verfiel noch auf ein anderes Mittel, den Harnstoff nachzuweisen, indem ich nämlich eine grosse Menge Blut nach einander mit einem und demselben Menstruum behandelte, und so die Masse des aufgenommenen Harnstoffs allmälig zu vergrössern suchte; der Erfolg war aber auch hier ungünstig, indem wahrschein-

*) Wie schnell aus dem Blute Stoffe ausgesondert werden, welche demselben fremd sind, zeigen die Versuche mit Cyaneisenkalium, welches schon nach wenigen Minuten, dass es genossen ist, im Harn entdeckt werden kann; es darf uns also nicht wundern, wenn der Organismus bemüht ist, eben so schnell, den ihm fremden Harnstoff herauszuschaffen.

lich nicht allein die geringe Quantität des Stoffs Schuld ist, dass derselbe unserem Blicke entzogen wird, sondern weil die unbedeutende Menge so sehr von fremden Substanzen umhüllt wird, dass man nicht auf sie einwirken kann. Es ist zunächst die Behauptung festzustellen, dass die Ausscheidung des Harnstoffes gleichmässig vor sich gehe, und sie unabhängig von dem Einflusse der Verdauung sei. Zu diesem Endzweck wurde Urin untersucht, welcher während der Nacht und kurz nach dem Aufstehen aus dem Bette gelassen worden war. Hier fand ich bis gegen 4% Harnstoff darin, also mehr als man normalmässig anzunehmen pflegt. Bis 2 Stunden nach der Mahlzeit wurde kein Harn gelassen, und der nun untersuchte, auf den die Verdauung den vollen Einfluss hatte ausüben können, enthielt 3,2% Harnstoff. Dass der Urin, welcher am Morgen gelassen wird, relativ mehr Harnstoff enthält, hat ganz ohne Zweifel darin seinen Grund, dass die Quantität der wässrigen Theile des Urins durch die des Nachts erhöhtere Ausdünstung gemindert wird. — Einen anderen, freilich etwas indirekteren Beweis für die oben aufgestellte Behauptung stellt eine Erfahrung dar, welche Lassaigne *) mittheilt, dass nämlich der Harn eines Verrückten, der achtzehn Tage nichts gegessen und getrunken hatte, ganz dieselben Bestandtheile enthielt, wie der eines Gesunden. Ich hatte nicht Gelegenheit diesen Versuch zu wiederholen, doch wäre zu wünschen, dass von Aerzten, denen ähnliche Fälle vorkommen sollten, diese leichte Untersuchung nicht versäumt werden möchte.

Diese Erfahrung zeigt uns mit vollkommener Sicherheit, dass die Bildung des Harnstoffes nicht unmittelbar aus den Nahrungsmitteln hervorgehe, sondern aus der schon fertig gebildeten Substanz des thierischen Körpers, welchem dadurch eine Menge von Stickstoff entzogen wird, welche durch neue, stickstoffhaltige Nahrung ersetzt werden muss, so dass ein Mangel an stickstoffhaltiger Nahrung Krankheit, und zuletzt Tod herbeiführt, wie aus den Versuchen von Magendie **),

*) Journal de Chimie médicale. Bd. 1. p. 272.

**) Annales de Chimie 1816. Sept. p. 66.

acaire und Marcet *), Lassaigne und Ywart **), d Tiedemann und Gmelin ***) erhellt.

Wenn wir nun nicht annehmen können, dass durch die erdauung die Ausscheidung des Harnstoffs bethätigt wird, so rfen wir auch nicht anstehen zu glauben, dass dieselbe ganz eichmässig fortschreite ****).

) Aufsuchen des Harnstoffes in krankhaft verändertem Blute.

Die Ursache des Erscheinens des Harnstoffes in dem anken Blute, oder vielmehr die so bedeutende Anhäufung demselben, dass die Menge wahrnehmbar wird, kann eine ppelte sein, erstens eine ungemein beförderte Bildung, und veitens eine unterdrückte Ausscheidung. Von der ersten rt sind noch keine Fälle mit Sicherheit nachgewiesen, wir nnen sie übergehen, und uns bloss der zweiten Ursache zuenden. Der einfachste Fall, den wir hier zu betrachten ben, ist die Exstirpation der Nieren, ein Versuch der von révost und Dumas †), Vauquelin und Ségalas ††), d Mitscherlich, Tiedemann und Gmelin †††) angeellt und beschrieben ist. Da alle drei Untersuchungen ein eiches Resultat gegeben haben, so wäre eine Wiederholung

*) Mém. de la société de Phys. et d'hist. nat. Genève T. 5.

**) Annales de Chimie et de Phys. 1833. Aout.

***) Verdauung B. 2. p. 183.

****) Vor einiger Zeit hat Morin (Ann. de Chim. et de Phys. XXXXIV.) zu zeigen gesucht, dass der Harnstoff nicht einmal im irne fertig gebildet sei, sondern aus einem Stoffe, den er Uril nnt, durch Einwirkung der Salpetersäure im Harne entstände, wähnd er im Harn mit Chlor vereinigt wäre. Wenn diess der Fall äre, so dürfte man ja freilich auch nicht erwarten, den Harnstoff Blute nachweisen zu können, doch darf sich weder die Chemie ich die Physiologie durch Aufstellung solcher willkührlicher Hypoesen in ihren Fortschritten stören lassen.

†) Annales de Chim. et de Phys. T. XXIII. p. 90.

††) Magendie Journal de Physiologie T. II. p. 354.

†††) Poggend. Ann. XXXI. p. 303.

derselben ganz unnütz gewesen, wenn sie nicht zugleich eine Erweiterung erlitten hätten. Ich suchte nämlich besonders den schnellen Tod des Thieres zu verhindern, welches ich zur Untersuchung benutzte, und war so glücklich, meinen Zweck ganz vollkommen dadurch zu erreichen, dass ich statt der Exstirpation der Nieren die Mortification der Nierennerven durch Ligatur vornahm. Dieses Verfahren hat mehrere Vorzüge: die Operation ist leichter auszuführen, nicht mit einem so starken Blutverlust verbunden, und weniger schmerzhaft, so dass das Thier weniger angegriffen wird, und daher länger am Leben bleibt. Ich wählte zu dem Experiment einen starken, gesunden Hammel, welchem beide Nieren auf einem Male unterbunden wurden. Die Ligaturen wurden, sobald ich annehmen konnte, dass die Mortification vollständig erfolgt war, sogleich wieder gelöst, um dem normalen Zustande so wenig Eintrag zu thun wie nur möglich. Die Wunden, welche durch die Nath gut vereinigt worden waren, begannen bald zu eitern, und selbst schon zu vernarben. Das Thier fühlte sich sehr unwohl, frass jedoch schon an demselben Tage der Operation, Milch mit Semmel; erbrach einige Male, wie in den andern Fällen, mit vieler Galle gemischte Flüssigkeit. An dem andern Tage war das Thier sehr matt, frass aber doch, entleerte wässrige Excremente, und brach von Zeit zu Zeit. Es gelang, das Leben des Thiers auf diese Weise funfzehn Tage zu erhalten, doch wurde es jetzt sehr matt, das Erbrechen wurde häufiger, und es schien dem Tode sehr nahe zu sein, indem auch der bisher sehr beschleunigte Herzschlag matter und langsamer wurde. Da es darauf ankommen musste, so viel wie möglich von dem Blute des Thiers aufzufangen, so wurde jetzt die Iugularis geöffnet, und der Verblutungstod auf diese Weise herbeiführt; indessen schon nachdem nicht ganz ein Pfund Blut aufgefangen war, verschied das Thier *). Dieses

*) Ich zweifele gar nicht daran, dass es möglich ist, das Leben des Thieres noch eine viel längere Zeit zu erhalten; theils war indessen die Operation nicht mit aller der Schonung gemacht worden, die man möglicher Weise dabei anwenden kann, da ich in dergleichen Vivisectionen nicht sehr geübt bin, theils ist es wohl namentlich das Wundfieber, welches hier sehr heftig war, das die Kräfte des Thiers sehr aufrieb, und ein früheres Ende herbeiführte, als in günstigern Fällen zu erwarten steht.

Blut wurde der Untersuchung unterworfen, indem genau 400 Grm. abgewogen wurden, die ich im Wasserbade zur Trockniss abdunstete, und überhaupt genau so behandelte, wie es Mitscherlich, Gmelin und Tiedemann beschrieben haben. Ich erhielt auf diese Weise etwas über 2 Grm. Harnstoff. Ferner wurde die durch Erbrechen entleerte Flüssigkeit auf einen Gehalt an Harnstoff geprüft, und zwar nur die am letzten Tage ausgeleerte, da ich vermuthen konnte, dass sie reicher daran sein müsste, als die von den vorhergehenden Tagen. 60 Grm. der Flüssigkeit gaben mit Salpetersäure so unzweifelhafte Reactionen auf Harnstoff, dass ich nicht einen Augenblick anstehen konnte, seine Gegenwart für gewiss zu halten. In der Blase des Thieres fand sich kaum eine Spur von Flüssigkeit; auch war während der fünf Tage kein Urin ausgesondert worden; ein Beweis, dass die Mortification der Nerven vollkommen war.

Ich kann nicht umhin, hier an die Versuche zu erinnern, welche Prof. Ioh. Müller mit Dr. Peipers über die Mortification der Nierenvenen durch Ligatur, und dadurch unterdrückte Harnabsonderung angestellt haben *), indem mich dieselben auf die Idee brachten, den Versuch auf die beschriebene Art anzustellen. In Dr. Müllers Versuch wurde das Blut nicht untersucht.

In der menschlichen Pathologie stossen wir zuweilen auf ähnliche Fälle, obgleich natürlich so gewaltsame Eingriffe, wie die einer solchen Operation hier nicht Statt finden werden. Wir finden Fälle von vollkommener Ischurie nicht so sehr selten, ferner ist die Brightsche Krankheit, obwohl ein wenig häufiges Uebel, doch von Zeit zu Zeit zu beobachten, und endlich bietet die asiatische Cholera in ihrer ausgebildeten Form eine vollkommene Harnlosigkeit dar. Da die letzte Krankheit zu der Zeit, wo ich mich mit diesem Gegenstande beschäftigte, gerade hier in Berlin in einem hohen Grade herrschte, so benutzte ich die Gelegenheit, die Untersuchungen von Herrmann in Moskau **), und Wittstock, hier in Ber-

*) Im Auszug in Müllers Archiv für Physiol. etc. 1836. p. 136.

**) Poggend. Ann. B. XXII. p. 161.

lin *), welche beide ein negatives Resultat gaben, zu wiederholen. Ich muss hierbei meinem Freunde, dem Dr. Moritz Nagel, welcher in einem hiesigen Cholera-Lazareth angestellt war, und den grössten Theil dieser beschwerlichen Untersuchung ausführte, für seine thätige und freundschaftliche Hülfe meinen innigsten Dank abstatten. Dieselbe wurde ebenfalls ganz auf die erwähnte Art ausgeführt. Es wurde ein Pfund Blut einer Cholerakranken, die mehrere Tage schon an vollkommener Harnlosigkeit litt, der Untersuchung unterworfen; aber trotz aller angewandten Sorgfalt, mit welcher dieselbe ausgeführt worden war, konnten nur höchst zweifelhafte Spuren der Anwesenheit von salpetersauren Harnstoff bemerkt werden. Es wurde daher mit dem Blute eines anderen Kranken, welcher gleichfalls seit mehreren Tagen keinen Harn gelassen hatte, derselbe Versuch, und zwar mit zwei Pfunden, wiederholt, und hier wurden wirklich so deutliche Krystalle von salpetersaurem Harnstoff erhalten, dass ich nicht einen Augenblick über ihre Natur zweifelhaft sein konnte. Ich bin überzeugt, dass bei der Brightschen Affection der Nieren, gewiss ebenfalls Harnstoff im Blute enthalten ist, wie es auch von den englischen Chemikern und Aerzten angegeben wird.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass es namentlich die eigenthümliche Gerinnung des Eiweisses ist, welche die Auffindung des Harnstoffs so erschwert, es war daher wünschenswerth ein Mittel zu finden, durch welches das Eiweiss auf eine Art und Weise gefällt würde, welche der Reaction auf den Harnstoff nicht so entgegenträte, und ein solches konnte man im Chlor vermuthen. Wenn dieses Gas durch eine Flüssigkeit geleitet wird, welche Eiweiss enthält, so wird letzteres in leichten Flocken niedergeschlagen. Unglücklicher Weise indessen erleidet der Harnstoff hierdurch eine wesentliche Zersetzung, indem er in Stickstoff, kohlensaures und chlorwasserstoffsaures Ammoniak zerlegt wird.

*) Poggend. Ann. Bd. XXIV. p. 509.

3) Erscheinen des Harnstoffes in anderen pathologischen Flüssigkeiten des menschlichen Körpers.

Die ersten ausführlicheren Untersuchungen, welche sich auf eine wissenschaftliche Genauigkeit gründen, hat Nysten hierüber angestellt, und die Resultate derselben in einer Mémoire der französischen Academie der Wissenschaften vorgelegt. Diese Mémoire, schon im Jahre 1811 eingereicht, blieb ohne Rapport, und gerieth ganz in Vergessenheit, bis die Herausgeber des Journal de Chimie médicale sie zufällig auffanden, und in dieser Zeitschrift im Auszuge abdruckten *). Ein Jahr früher, ehe diese Arbeit bekannt wurde (1836) hatte ich die hydropische Flüssigkeit einer an Ascites leidenden Frau untersucht, bei welcher nicht gänzliche Harnverhaltung eingetreten war, und darin 0,42% Harnstoff gefunden **) neben einer ziemlichen Quantität Eiweiss, welche darin vorhanden war. In zwei anderen Fällen, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, fand ich ebenfalls Harnstoff stets neben Eiweiss auftretend, das vierte Mal indessen bemühte ich mich vergebens denselben nachzuweisen, offenbar verhindert durch die grosse Menge des darin enthaltenen Eiweisses.

Nysten hat ebenfalls hydropische Flüssigkeiten untersucht ***), und darin nicht allein Harnstoff, sondern selbst Harnsäure aufgefunden, welche ich vergeblich darin gesucht habe, indessen muss ich gestehen, nur einmal auf dieselbe Rücksicht genommen zu haben. Aber nicht allein in den hydropischen Flüssigkeiten hat Nysten den Harnstoff nachgewiesen, sondern auch in den durch Erbrechen ausgeleerten Stoffen, wenn vollständige Ischurie vorhanden war ****). Dergleichen Fälle sind selten, und es fand sich keine Gelegenheit, dass ich Nysten's Beobachtung, die übrigens nicht

*) Journal de Chim. méd. Juin. 1837. p. 257.

**) Poggend. Annalen Bd. XXXVIII. p. 357. und Müllers Archiv 1837.

***) Er wurde bei seinen chemischen Analysen von Herrn Barruel dem Vater unterstützt.

****) Récherches de chimie et de physiologie pathologique. Par. 1811. p. 263 — 293.

den geringsten Zweifel verdient, hätte wiederholen können, was ich übrigens um so leichter verschmerzte, da der Versuch mit der Mortification der Nierennerven bei dem Hammel ein hinreichendes Analogon darbot. Wir könnten erwarten, in der Cholera, wo die physiologische Harnstoffausscheidung unterdrückt ist, denselben in den Stühlen, oder den erbrochenen Flüssigkeiten wieder zu finden, doch bestätigen diese Vermuthung die Untersuchungen von Wittstock und namentlich die von Herrmann *), der mit besonderer Sorgfalt danach geforscht hat, keinesweges. Wittstock giebt zwar an, Spuren von Harnsäure in den Darmausleerungen gefunden zu haben, doch weiss man nicht, mit welcher Sicherheit man hierauf bauen kann.

Wenn Herrmann hieraus schliessen will, dass in der Cholera gar kein Harnstoff gebildet werde, so scheint mir diese Folgerung viel zu gewagt zu sein. Ich sehe weiter nichts darin, als dass die Menge der ausgeschiedenen Flüssigkeit so bedeutend ist, die des Harnstoffs aber so unbedeutend, dass sie in jener verschwindet. Ich setze genug Vertrauen in die Herrmann'schen Untersuchungen, als dass ich an ihrer Richtigkeit zweifeln sollte, und mich dadurch hätte bestimmen lassen, diese ekelhafte und widerliche Arbeit zu wiederholen, obgleich die Rückkehr der Cholera nach Berlin die beste Gelegenheit dazu gegeben hätte; und überdiess durfte ich es nicht wagen, mich der Gefahr einer Ansteckung auszusetzen. Ehe der Harnstoff entdeckt war, und ehe man gelernt hatte, ihn in kleinen Quantitäten aufzufinden, waren schon häufig Beobachtungen gemacht worden, dass bei Harnverhaltung und ähnlichen Krankheiten, namentlich urinöse Schweisse ausgesondert wurden **), welche sich durch den starken Geruch nach Harn verriethen. Obgleich nun jeder Schweiss etwas ammoniakalisch riecht, ohne das man sogleich annehmen dürfte, der Harnstoff veranlasse diess, so ist es doch wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die Haut, welche ja auch bei dem Icterus Stoffe aus dem Blut ausscheidet, die nicht zu ihrer

*) A. a. O.

**) Nysten sucht eine grosse Menge von Fällen der Art auf, welche sich leicht noch vermehren liessen.

Normalsecretion gehören, diesen hier den überschüssigen Harnstoff entziehe.

In vielen Fällen wird freilich der Harn aus der von ihm angefüllten Blase durch Exosmose erst wieder in den Kreislauf übergeführt, und diese Fälle gehören gar nicht hieher, da sie auf einer ganz zufälligen Erscheinung beruhen, die mit der Harnbereitung im Entferntesten Nichts zu thun hat, aber es giebt wohl eben so unzweifelhaft Fälle, wo solche urinöse Schweisse erscheinen, während gar kein Harn ausgesondert wird.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Schweisses im physiologischen Zustande sind wir noch sehr im Unklaren, wie überhaupt über die ganze Lehre von der Hautausdünstung, obgleich die richtige Erkenntniss dieses Processes sowohl für die Physiologie als auch besonders für die practische Medicin von hoher Wichtigkeit wäre, so dass es für jetzt ein vergebliches Bemühen sein würde, seine Aufmerksamkeit auf diesen einzelnen Fall zu wenden.

4) Erscheinen des Harnzuckers im Blute, bei Diabetes mellitus.

In der seltenen und fast unheilbaren Krankheit, dem Diabetes mellitus, soll nach Angabe der meisten Chemiker der Harnstoff aus dem Harne verschwinden, und durch Traubenzucker ersetzt werden; obgleich nach Untersuchungen von Barruel dem älteren doch nie der Harnstoff gänzlich verschwinden soll. Ob diese Angabe ganz zuverlässig sei, ob sie bloss von der noch nicht vollständig ausgebildeten Krankheit gelte, muss späteren Forschungen aufbehalten bleiben. Für jetzt sind wir genöthigt anzunehmen, der Harnstoff werde durch den Harnzucker gänzlich verdrängt. Da es, ebenso wie bei dem Harnstoff eine streitige Frage geworden ist, ob der Zucker im Blute vorkomme, so will ich hier die hierüber bekannten Thatsachen zusammenstellen, obwohl ich nicht Gelegenheit hatte, eigene Erfahrungen über diesen Punct zu sammeln.

Dobson und Rollo haben zuerst behauptet, einen Zuckergehalt im Blute entdeckt zu haben, wogegen die An-

gabe von Nicolas und Gueudeville *) streitet. Eben so wenig gelang es Vauquelin und Ségalas **), Zucker aus dem Blute auszuscheiden, obgleich sie dasselbe einer Frau entzogen, deren Harn 15% Zucker enthielt. Wollaston hingegen giebt an, $^1/_{30}$ Zucker im Blutserum entdeckt zu haben. Die übrigen Angaben über diesen Gegenstand sind so vag und schwankend, dass sie leicht übergangen werden können, bis auf zwei aus der neuesten Zeit, welche mehr Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen. Die eine rührt von Ambrosiani, Oberapotheker am Hospital zu Paris her ***), welcher das Blut und den Harn eines, später vom Prof. Correliani durch Kreosot geheilten Diabetischen untersuchte. Das gequirlte Blut liess er durch Erwärmen gerinnen, fällte die filtrirte Flüssigkeit durch Bleiessig, entfernte das überschüssig hinzugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff, liess die verdünnte, dunkelrothe, durchfiltrirte Flüssigkeit mit Eiweiss aufwallen und klären, und dampfte den so erhaltenen Syrup ab, aus dem nach einigen Wochen Zuckerkrystalle anschossen, welche durch Bierhefen in einige Gährung versetzt wurden. Aus 1 Theil Venenblut erhielt er 9 Gran Zuckerkrystalle.

Maitland ****) theilt eine ähnliche Beobachtung mit, über das Blut eines Diabetischen, welcher täglich ungefähr $1^1/_2$ Pfund Zucker ausleerte. Aus 8 Unzen Blut, welche 5 Unzen milchiges Serum gaben, erhielt Maitland Zucker, welcher so deutlich mit dem aus dem Harn dargestellten übereinstimmte, dass man an der Identität derselben nicht zweifeln konnte. Das Blut wurde dem Kranken entzogen als der Zuckergehalt des Harnes schon abnahm.

Wie genau sich diese Thatsachen an die oben erwähnten, das Erscheinen des Harnstoffes im Blute anschliessen, braucht nicht weitläufiger erörtert zu werden. Im Diabetes tritt der Zucker durchaus an die Stelle des Harnstoffes, und so kann alles von diesem Gesagte auch für den Zucker gelten. Aus

*) Gehlers Journ. 1. p. 343.

**) Iourn. de Chimie méd. 1. 1. Schweigers 43. 270.

***) Owodes Annal. univers. 1831. Apprile e Maggio.

****) Lond. med. Gaz. Vol. XVII. March. 1826.

eben denselben Gründen, die oben angeführt sind, wird es auch bei dem Zucker ganz besonderer Umstände bedürfen, dass er im Blute zurückgehalten, und durch seine anwachsende Menge wahrnehmbar wird, wie diess auch bei dem Harnstoff der Fall ist, und im Diabetes muss noch ein ganz besonderes Zusammentreffen von Umständen Statt finden, da, trotz der bedeutenden Ausscheidung durch die Nieren, das Characteristicum der Krankheit, dennoch eine so grosse Quantität im Blute zurückblieb. In dem von Maitland angeführten Falle nahm der Zucker im Harne ab, und deshalb stieg er vielleicht im Blute.

Das Feld der Thierchemie ist noch so wenig mit festen Stützen versehen, dass man jeden Schritt, den man darauf vorwärts thun will, erst genau prüfen muss, ob er nicht ein sehr unsicherer ist, zugleich soll sie aber die Pathologie in der Lösung der vielen räthselhaften Erscheinungen, welche der krankhaft veränderte Organismus ihr darbietet, unterstützen, sie aber nicht in neue Hypothesen hineinführen. Dessen ungeachtet kann ich es nicht unterlassen, im Vorübergehen eine Meinung über die Verwandtschaft der beiden Arten des Diabetes, des mellitus und insipidus aufzustellen. Die Haupterscheinung, welche wir bei beiden Krankheiten wahrnehmen, ist die enorme Ausscheidung des Harns. In beiden vermissen wir den Harnstoff. Das unterscheidende Zeichen ist, dass wir in dem einen Falle Zucker im Harn antreffen, im andern nicht. Das Blut im Diabetes insipidus ist bis jetzt noch nicht untersucht. Es könnte leicht möglich sein, dass in diesem die Quantität des im Diabetes mellitus ausgeschiedenen Zuckers zurückgehalten wird, entweder schon als Zucker, oder noch als Harnstoff, und dass der Unterschied beider Krankheiten nur in der Ausscheidung dieser Stoffe begründet ist. Hierüber müssen genaue chemische Untersuchungen entscheiden, zu denen sich freilich selten Gelegenheiten darbieten, welche aber leider dennoch meist übergangen werden.

5) Allgemeine Bemerkungen über die Excretion in den drüsigen Organen.

Wenn es gestattet ist, aus den oben angeführten Thatsachen einen Schluss auf die Absonderung der excretirenden

Drüsen im Allgemeinen zu ziehen, so möchten sich wohl folgende Resultate ergeben.

Wir kennen im thierischen Organismus eine grosse Menge aussondernder Organe, unter denen die Drüsen namentlich eine Hauptrolle spielen. Nur bei wenigen derselben kann die Zoochemie einigermassen die dabei herrschenden Processe verfolgen, die meisten entziehen sich unserer Aufmerksamkeit, da sie Stoffe ausscheiden, deren chemische Charactere theils so wenig bekannt, theils so indifferent sind, dass die Verfolgung derselben mit den höchsten Schwierigkeiten verbunden ist. Die Organe, welche die günstigsten Combinationen darbieten, sind die Nieren und die Leber. Der Hauptbestandtheil des Harns lässt sich in kleinen Quantitäten nachweisen, wo er erscheint; daher finden wir ihn im Blute, wenn seine Ausscheidung gehindert wird; daher finden wir ihn in andern krankhaften Absonderungen, welche sich im menschlichen Körper theils ansammeln, theils auf andern Wegen ausgestossen werden, wenn Krankheiten der Nieren und des ganzen uropoetischen Systems vorhanden sind. Eben so finden wir Stoffe, welche den Harnstoff vertreten, den Zucker, selbst wenn er ausgeschieden wird, dennoch im Blute, was wohl daher rührt, dass derselbe in ausserordentlicher Quantität gebildet wird, ein Umstand der die skelettartige Abmagerung der an dem Diabetes leidenden Personen bedingt. Ein ähnliches Verhalten bemerken wir bei den Absonderungen der Leber. Ich kann hier nicht aus eigener Erfahrung reden, jedoch erlauben die Versuche, welche namentlich von Tiedemann und Gmelin, und einigen andern Gelehrten hierüber angestellt sind, keine Zweifel. Hier sehen wir ebenfalls die Bestandtheile der Galle im Blute auftreten, wenn ihre Ausscheidung gehindert wird, sei es, dass die Leber ihre Function nicht verrichtet durch Krankheit, z. B. bei Verhärtung derselben, sei es, dass die Gallengänge unterbunden wurden. Der Farbestoff der Galle, der ein so eigenthümliches Verhalten gegen Salpetersäure zeigt, und daran leicht erkannt werden kann, wird dann bald im Serum des Bluts wahrgenommen. Sehr bekannt ist die Aussonderung dieses Stoffs, entweder in den Harn oder selbst in andere Organe des Körpers, wodurch der Icterus bedingt wird. Aber noch mehr bietet ein anderer Bestandtheil der Galle sich im Blute dar,

ohne dass der Zustand des Organismus krankhaft verändert wäre. Aus den Untersuchungen von Lecanu über das Blut erhellt, dass in demselben ein dem Cholesterin sehr verwandtes Fett enthalten ist *), und Dr. Denis will neben mehreren andern Fetten auch wirklich dieses Fett, welches der Galle eigenthümlich ist, daraus abgeschieden haben **).

Man kann nun freilich weder annehmen, dass der Harn, noch die Galle in dem Blute fertig gebildet auftreten, denn beide Körper sind durchaus keine chemischen Verbindungen, aber es scheint fast unzweifelhaft, dass die Bestandtheile beider schon im Blute enthalten sind, und nur in der Leber und den Nieren ausgesondert werden.

Wenn diess nicht Statt fände, so müssten in den Fällen wo Nieren und Leber nicht im Stande sind, ihre Function zu versehen, andere Organe ihre Verwaltung übernehmen, und die Rolle der Nieren und Leber spielen ***). Es wird schwer sein, irgend ein Organ im thierischen Organismus namentlich zu bezeichnen, welches diese verrichten könnte, und dennoch müssten wir annehmen, dass es ebenfalls nur wieder ein absonderndes und excernirendes drüsiges Organ sein könnte; aber dann wäre nicht einzusehen, weshalb, da dasselbe einmal die Fähigkeit besitzt, Harn und Galle zu bilden, diese nicht fortwährend in Ausübung kommt, auch wenn Nieren und Leber in Thätigkeit sind. Dass das Vermögen den Harn abzusondern nur durch einen Niereneinfluss bedingt wird, zeigen die eben angeführten Versuche, wo nach der Mortification der Nierennerven die Absonderung aufhörte; wir wären dann gezwungen anzunehmen, dass ein anderer Nerv im Stande wäre, die Function des mortificirten zu übernehmen, aber wenn wir uns einmal eine solche Annahme gestatten, so haben wir einer Hypo-

*) Ann. de Chim. et de Phys. XXXXVIII. p. 308.

**) Journal de pharmacie 1831. p. 522.

***) Man darf hieher nicht vicarirende Blutflüsse, welche z. B. die Stelle der Menstruation vertreten, rechnen, da diess ein ganz anderer Fall ist. Es sind hier immer nur Organe, denen eine Blutaussonderung nicht fremd ist, und überhaupt wird ja hier das Blut nicht erst irgendwo anders gebildet, wie vorher, sondern nur an einem andern Orte ausgesondert, als vorher, weil die Masse desselben im Körper zu sehr anwächst.

these Raum gegeben, welche alle Grenzen überschreiten kann, für deren Rechtfertigung wir aber durchaus keine Thatsache anführen können, und dann könnten wir auch erwarten, dass die Empfindungsnerven nach ihrer Mortification, Durchschneidung, oder sonstigen Lähmung durch die Bewegungsnerven vertreten werden könnten, und umgekehrt, wenn täglich das Gegentheil bewiesen werden kann.

Dass diese Thatsachen nicht mit der Schärfe hier die aufgestellten Meinungen festzustellen im Stande sind, welche man jezt in der Physiologie mit Recht ebenso verlangt, als in den übrigen Zweigen der Naturwissenschaften, möge darin seine Entschuldigung finden, dass dieser Zweig der Wissenschaft noch neu ist, und eine grosse Reihe von Erfahrungen und Combinationen erfordert wird, um mit mathematischer Sicherheit die Erscheinungen zu erklären.

II.

Ueber die Wirkung der Hitze auf die Citronensäure.

Von

Robiquet.

(Annales de Chim. et de Phys. Tom. LXV. Mai 1837. S. 68.)

Die chemische Untersuchung der vegetabilischen Säuren wird jeden Tag interessanter, und jedes tiefere Eindringen lässt immer deutlicher erkennen, wie unmöglich es sei, ihre Geschichte durch Anwendung dessen, was für einige gilt, auf alle übrigen, zu entwerfen. Die meisten Arten dieser zahlreichen Gruppe bieten so ins Kleine gehende besondere Eigenschaften dar, dass man sich, so zu sagen, in der Nothwendigkeit befindet, aus jeder derselben eine besondere Classe zu bilden. Den Beweis für diese Behauptung liefern schon alle die, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker am meisten auf sich gezogen haben, wie die Oxalsäure, Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Essigsäure, Gallussäure und vornehmlich die Citronensäure, die so sonderbare Anomalieen darbietet, dass eine tiefere Untersuchung derselben die Nothwendigkeit einer noch tiefern darlegt. Es ist wirklich dahin gekommen, dass man sich von dem Zusammenhange der Thatsachen, die sie darbieten, keine Rechenschaft

geben kann, und man ist daher genöthigt, zu Vermuthungen über ihre wahre Constitution seine Zuflucht zu nehmen, obgleich es recht wohl bekannt ist, dass sie aus einer gleichen Anzahl Atome Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff besteht. Darüber aber ist man noch in Ungewissheit, ob jedes zusammengesetzte Atom aus 3, 4, 5 oder 6 Atomen jedes ihrer Elemente bestehe. Besonders ihr Verhalten zu dem Wasser, welches sie aufnimmt, macht es so schwierig, sich eine klare Vorstellung über ihre wahre Natur zu bilden; denn mehrere ihrer Verbindungen enthalten Bruchtheile von Atomen, und sie ist die einzige Säure, welche eine Anomalie, wie diese, darbietet.

Es lässt sich natürlich gar nicht anders erwarten, dass ein Körper von so sonderbarer Constitution Resultate darbietet, ganz verschieden von denen, welche die Wirkung der Hitze auf die andern organischen Säuren gewöhnlich hervorbringt. Durch die Untersuchungen Lassaigne's, Boullay's, des Vaters, und Dumas's ist es schon bekannt, dass durch das Destilliren der Citronensäure bei einer mässigen Hitze, stark mit Brenzcitronensäure beladenes Wasser erhalten wird, so wie auch eine geistige Flüssigkeit, die Boullay, der Vater, gesammelt hat, und ein etwas nach Ambra riechendes Oel, welches den untersten Theil des gesammten Productes einnimmt, sich mit der Zeit im Wasser auflöst und gleichfalls beim Abdampfen Brenzcitronensäure giebt. Baup hat neuerlich das Dasein einer zweiten Brenzcitronensäure angekündigt (Annal. de Chim. et Phys. t. LXI. S. 182.), und Berzelius spricht in seinem letzten Jahresberichte von einer Brenzcitronensäure, die er in der deutschen Ausgabe seiner Chemie beschrieben und die ihm zufolge Dahlström entdeckt hat. Die wahre Natur der andern Producte ist fast ganz unbekannt, und es herrscht völlige Dunkelheit darüber, unter welchen Einflüssen sie sich bilden. Eben so wenig weiss man, wann sich die geistige Flüssigkeit Boullay's entwickelt, und nicht einmal, wie man sie sich verschaffen kann; denn er hat uns in dieser Beziehung nichts hinterlassen, und es ist mir nicht bekannt, dass irgend ein anderer Chemiker sie nach ihm erhalten habe. Bei einer solchen Sachlage hielt ich es für nützlich, diese Resultate zusammenzuordnen, und, wo möglich, die Verhältnisse zu erfassen, welche zwischen ihnen bestehen müssen, um nicht allein dazu mit-

wirken zu können, eine hinlänglich klare Geschichte von der Wirkung der Wärme auf die Citronensäure zu entwerfen, und vielleicht einiges Licht auf ihre wahre Zusammensetzung zu werfen, sondern auch in der Hoffnung, die interessante Frage über die Brenzsäuren aufzuklären.

Da ich vor Allem mir Boullay's geistige Flüssigkeit zu verschaffen und zu erfahren wünschte, in welcher Periode sie sich bilde, wendete ich alle Mühe darauf; aber meine Versuche waren ziemlich lange vergeblich. Bei diesem Mangel an glücklichem Erfolge nahm ich zu Dumas meine Zuflucht, der uns diese merkwürdige Beobachtung überliefert hat. Dieser versicherte mir, eine kleine Flasche davon in den Händen Boullay's, des Vaters, gesehen, sie aber niemals selbst bereitet zu haben. Da ich einmal darüber in Gewissheit gesetzt worden war, dass dieses Product wirklich existire, fing ich wieder von Neuem an, wobei ich mir vornahm, die verschiedenen sich bildenden Producte einzeln zu untersuchen, und, damit mir nichts entweichen könne, fügte ich zu dem gewöhnlichen Destillationsapparate eine Röhre mit doppelter Krümmung hinzu, deren grösster Arm in eine Auflösung von Aetzkali hineingebracht wurde. Eine andere ähnliche Röhre gieng aus dieser Flasche in eine gerade und lange Eprouvette, die in eine Frostmischung tauchte. An diese Eprouvette war noch eine Röhre angebracht, welche die Bestimmung hatte, die Gase unter eine Glocke zu leiten. Ein hundertgradiges Thermometer, mit Theilung auf der Röhre, ging in die Retorte mitten in die Citronensäure selbst hinein. Als alles wohl verschlossen war, nahm ich eine mässige Destillation vor, die jedoch so geleitet wurde, dass die Verdichtung der Dämpfe in dem obern Theile des Bauches der Retorte, und ihr Zurückfallen auf den Boden verhindert wurde; wodurch immer stärkere und nicht so reine Zersetzungen hervorgebracht werden. Ich erreichte diesen Zweck leicht, indem ich die Retorte mit einer Art von Deckel bedeckte, der einen hohen Rand hatte und aus Eisendraht geflochten war. Einige auf dieses Gitterwerk gelegte glühende Kohlen verhinderten die Dämpfe, sich in diesem Theile des Apparates zu verdichten, und nöthigten sie in den Recipienten zu steigen. Ich treffe alle diese Vorkehrungen schon seit langer Zeit und ich habe bereits anderswo Gelegenheit gehabt, mich darüber auszu-

sprechen. Ich erwähne ihrer aber von Neuem, weil man kürzlich behauptet hat, dass ich, weil ich sie nicht getroffen hätte, in einigen analogen Fällen von den bereits bekannten Resultaten ganz verschiedene erhalten hätte. Ich muss aber bemerken, dass dieser Einwand durchaus nicht gegründet ist.

Die bei diesem Versuche gebrauchte Citronensäure war in starken Platten und nicht in abgesonderten Krystallen. Sie war trocken und gepulvert, ehe sie in die Retorte gebracht wurde. Erhitzt schmolz sie bei ungefähr 150 ^{0}, wobei ich es immer mir angelegen sein liess, einige Zeit bei dieser Temperatur zu verharren. Die Destillation beginnt bald; man sieht eine vollkommen farblose, aber etwas opalisirende Flüssigkeit aus der Retorte übergehen. Ein in dem Aetzkali unlösliches Gas, dessen bis jetzt noch Niemand Erwähnung gethan hat, entwickelt sich gleich Anfangs in Ueberflusse und gemeinschaftlich mit der Kohlensäure. Dieses Gas ist brennbar, es brennt mit einer blauen Flamme, sein Geruch ist etwas knoblauchartig, und es schien mir alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Kohlenoxydgases zu haben. Die relative Menge dieses Gases vermindert sich allmählig und die Kohlensäure wird immer mehr vorherrschend. Nach einer mehrstündigen Operation entwickelte sich blos noch die letztere.

Einer der constantesten Charactere dieses ersten Zeitraumes der Destillation, wenn sie im Oelbade vorgenommen und die Temperatur bei 150 ^{0} erhalten wird, ist die Sublimation von Krystallnadeln, welche sich an dem Gewölbe der Retorte ansetzen und mit der Zeit verschwinden. Dies ist vielleicht die von Dahlström entdeckte Säure, die Berzelius in seinem letzten Jahresberichte erwähnt, und die nach ihm aus C_8 H_2 O_3 besteht, das heisst, es ist Citronensäure weniger ein Atom Wasser. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die von Dahlström entdeckte Säure aus der Veränderung entspringt, welche die Citronensäure blos vermittelst ihrer Schmelzung bei 150 ^{0} erleidet.

Diese Destillation schreitet, wenn man mit 400 oder 500 Gr. arbeitet, mehrere Stunden hindurch mit einer erstaunlichen Geschwindigkeit vorwärts, und es findet dabei weder ein Aufschwellen noch eine Verkohlung Statt, die Masse nimmt blos eine Olivenfarbe an. Sobald sich die wässerigen Dämpfe entwickeln,

wird der Hals der Retorte und der Vorstoss ausserordentlich heiss, und man muss mit der grössten Sorgfalt immerfort den Recipienten abkühlen, will man sich nicht der Gefahr aussetzen, einen Theil des Productes zu verlieren. Das Thermometer hält sich ziemlich lange bei ungefähr 160°, nachher steigt es allmählig bis 175°, und wenn es diesen Punct erreicht hat, schreitet die Destillation mit der grössten Geschwindigkeit vorwärts. Zu diesem Zeitpuncte beginnen ölige Tröpfchen sich zu zeigen, die Anfangs farblos und in der Folge etwas citronenfarbig sind. Ihre Anzahl nimmt immer zu, bis 195° fliessen sie reichlich, und sie werden nur noch von einer sehr kleinen Menge einer wässerigen Substanz begleitet. Bei ungefähr 210° geht nur noch diese ölige Substanz über, die, statt dunkler zu werden, oft ganz farblos wird, und nur erst bei ungefähr 240° nimmt dieses Product eine Bernsteinfarbe, nachher eine sehr gelbe Farbe an. Ferner bemerkt man, dass trotz dieser hohen Temperatur der Retorte der ganze übrige Apparat zu diesem Zeitpuncte kalt wird. Je nachdem diese verschiedenen Phänomene sich zeigen, erhält der Rückstand der Destillation immer mehr und mehr Consistenz und Färbung, seine Temperatur nimmt unablässig zu, und bei 270° tritt Aufschwellen ein, sehr dünne farblose Streifen fliessen längs des Halses der Retorte. Setzt man die Operation noch weiter fort, so enwickeln sich rusige Dämpfe in Menge, und es verdichtet sich ein empyreumatisches braunes Oel. Endlich ist das letzte Product, welches man erhält, eine gelbe Substanz von weicher und fast fettiger Beschaffenheit.

Aus dieser Art zu arbeiten ergab sich, dass unter den Gasen, die sich während der trocknen Destillation der Citronensäure entwickeln, es keins giebt, das sich verdichten lässt, wenigstens bei einer Temperatur von 15 bis 20° unter dem Gefrierpuncte, der die Eprouvette, welche den Apparat beschloss und die nichts enthielt, beständig unterworfen gewesen war. Ich hatte geglaubt, die Schwierigkeit, Boullay's geistige Flüssigkeit wieder zu erzeugen und zu isoliren, rühre daher, dass sie bei ihrer grossen Flüchtigkeit durch den äusserst schnellen Gasstrom mit fortgerissen werde, und ich war der Meinung gewesen, dass wenn ich sie in gerade und stark erkältete Röhren übergehen liesse, es mir gelingen würde, die ätherische

Flüssigkeit zu verdichten, die sie enthalten müssen. Ich war um so mehr zu dieser Ansicht geneigt, da das sich im Anfange der Destillation entwickelnde brennbare Gas, wenn man es nicht durch Aetzkali hindurchgehen lässt, einen sehr angenehmen Geruch nach aromatischem Essigäther hat. Da ich jedoch gezwungen war, diese Ansicht aufzugeben, sahe ich mich genöthigt, diese geistige Flüssigkeit in den flüssigen Producten der Destillation aufzusuchen, und um mir die Mittel dazu zu erleichtern, gab ich meinem Apparate eine andere Einrichtung. Statt der Eprouvette und Gasröhre bediente ich mich eines kleinen Hebers, dessen kürzerer Schenkel mit seinem Ende den Boden des Recipienten berührte, während der andere in eine trockne Flasche hineingieng. Diese einfache Abänderung gestattete mir, die flüssigen Producte der Destillation, so sehr ich wollte, zu theilen, weil das beständige und regelmässige Ausströmen der Gase diese Producte nöthigte, in die Flasche hineinzutreten, je nachdem sie sich im Recipienten verdichteten. Jch konnte daher fünf verschiedene Theile erhalten. Die Dichtigkeit jedes dieser Producte, welche dieselbe Ordnung haben, in der sie gesammelt wurden, verhielt sich, das Wasser zu 1000 gesetzt, folgender Maassen:

No. 1	1055,5
No. 2	1157,6
No. 3	1163,2
No. 4	1242,6
No. 5	1300

Die drei ersten Producte gaben einen sehr angenehmen Essigäthergeruch von sich, ihre saure Beschaffenheit nahm mit ihrer Dichtigkeit zu, ihr Geruch, ganz sauer, kündigte nichts Alkoholartiges an, und sie schienen mir eine blose Auflösung der Brenzcitronensäure in Wasser zu sein. Wirklich wird sie leicht als eine weisse krystallinische Masse durch eine behutsame Abdampfung aus dieser Flüssigkeit erhalten. Das vierte Product bestand ganz aus dieser öligen Flüssigkeit, deren schon Erwähnung gethan worden ist. Es hat einen beinahe kaustischen Geruch, ähnlich dem der flüchtigen Oele, in Wasser geschüttet setzt es sich zu Boden und erhält sich lange daselbst. Durch Schütteln kann man es in kleine Tropfen theilen, es vereinigt sich aber wieder, sobald man es ruhig

stehen lässt. Endlich jedoch löst es sich völlig auf, und man erhält durch blose Abdampfung dieser Auflösung Krystalle von Brenzcitronensäure.

Das fünfte Product hat die meiste Consistenz und Dichtigkeit, seine Farbe ist grünlich gelb, und es besitzt im Allgemeinen die nämlichen Eigenschaften, wie das vorhergehende, aber in einem höhern Grade. Oft gerinnt es sogar zu einer krystallinischen Masse, und, wurde die Operation zu weit getrieben, so enthält es bituminöses Oel, das seinen Geschmack und Geruch widrig macht.

Hört man mit der Destillation zu rechter Zeit auf, so bietet der in der Retorte enthaltene Rückstand eine durchsichtige, etwas pechartige Masse von dunkler Hyacinthfarbe dar, die fast ganz der Succotrinischen Aloë gleicht. Dies ist eine Art Theer, der bei einer höhern Temperatur ein braunes empyreumatisches Oel giebt, sich durch eine blose Rectification mit Wasser in eine Art stark riechender gelber Naphtha verwandelt. Treibt man die Operation bis auf das Aeusserste, so bleibt nur eine voluminöse Kohle in der Retorte.

Nach den hervorspringendsten Eigenschaften dieser verschiedenen Producte zu urtheilen, sahe ich nichts, was die Anwesenheit der gesuchten geistigen Flüssigkeit anzeigen konnte; denn die erstern schienen mir, wie ich bereits gesagt habe, eine mehr oder weniger concentrirte Auflösung von Brenzcitronensäure in Wasser zu sein. Ich heftete daher meine Aufmerksamkeit vorzüglich auf die ölige Flüssigkeit, mit der Lassaigne uns zuerst bekannt gemacht hat, die er aber mit einer gewissen Menge bituminösen Oels vermischt erhalten hat. Die besondern Charactere dieser Zusammensetzung machten mich geneigt, sie als eine Art Aether zu betrachten, eine Vorstellung, die sich sehr wohl mit der gleichzeitigen Erzeugung einer alkoholartigen Flüssigkeit und einer Säure verträgt. Aber einige Versuche reichten hin, um mich von dieser Ansicht abzubringen, und ich erkannte an diesem öligen Producte mehrere sehr merkwürdige Charactere, die ich sorgfältig angeben werde, wenn ich mich mit der besondern Untersuchung dieses Körpers beschäftige.

Indem ich nun auf den Hauptgegenstand meiner Untersuchungen zurückkam, das heisst auf die Erzeugung der von

ullay, dem Vater, angekündigten geistigen Flüssigkeit, wurde aus Allem, was vorher darüber gesagt worden ist, sehr leuchtend, dass dieses Product, dessen Dasein nicht bezwei- werden konnte, nothwendig einen Theil der sogenannten sserigen Flüssigkeit ausmachen muss, die sich im Anfange Operation entwickelt. Da ich jedoch die in diesem Pro- te enthaltene Brenzcitronensäure nicht verlieren wollte, so erwarf ich es blos einer Destillation in einem gewöhnlichen rienbade, und ich sammelte in dem gehörig erkalteten Reci- nten eine ganz farblose Flüssigkeit, von einem angenehmen igäthergeruch, und bittrem Geschmack, der mir etwas alko- artig, nicht sehr saurer Beschaffenheit zu sein schien. Ich zte zu dieser Flüssigkeit eine kleine Menge Kalkhydrat hinzu, r blos so viel, um die freie Säure zu sättigen; nachher chte ich einen kleinen Destillirapparat in Ordnung, dessen cipient mit Eis umgeben war, und brachte in die Retorte chmolzenes und gepülvertes Calciumchlorür. Nachher s ich allmählig auf Letzteres die gesättigte Flüssigkeit, und eine allzuschnelle Reaction zu vermeiden, wurde die Re- e selbst in kaltes Wasser gebracht. Als die Mischung ge- ig erfolgt und die Einweichung lange genug fortgesetzt rden war, wurde das die Retorte umgebende Wasser etwas värmt, und sogleich begann die Destillation. Das neue Pro- t war eine ätherische, brennbare Flüssigkeit, von bitterm schmack und hatte den Geruch von Essigäther und Weiss- nblüthe. Bei einer allmäligen Rectification über Aetzkali l Calciumchlorür blieb sein Siedepunct constant von 58 bis °, und seine Dichtigkeit war gleich 0,7975, die Temperatur °, der Druck 0,75. Das Mittel von drei Analysen gab

Kohlenstoff	62,2
Wasserstoff	10,33
Sauerstoff	27,4

oraus die Formel sich ergiebt $C_6\ H_6\ O =$

Kohlenstoff .	229,32
Wasserstoff .	37,43
Sauerstoff .	100,00
	366,75

oder

Kohlenstoff	62,5
Wasserstoff	10,2
Sauerstoff	27,3
	100,00

Es stimmen also die Eigenthümlichkeiten, die Zusammensetzung, kurz Alles überein, um uns zu beweisen, dass diese Flüssigkeit einerlei ist mit der, die man Brenzessiggeist oder Aceton nennt. Die Chemiker, welche sich mit den Producten der Destillation der Citronensäure beschäftigt haben, erwähnten nichts von der Substanz von öligem Aussehn, die einen grossen Theil derselben ausmacht, sie haben sich vielmehr auf die blose Angabe beschränkt, dass sich dieselbe im Wasser auflöse, und dass man durch Abdampfung dieser Auflösung Krystalle von Brenzcitronensäure erhalte. Meiner Meinung nach bietet sie jedoch ein ziemlich grosses Interesse dar, so dass sie ein besonderes Studium verdient. Man wird sogleich nach dem, was ich darüber sagen werde, urtheilen können.

Da dieses Product mehr Dichtigkeit besitzt als die übrigen Producte dieser Destillation, so ist sehr leicht, es vermittelst einer Pipette abzusondern. Es ist citronenfarbig oder grünlich gelb, je nachdem man die Destillation mehr oder weniger weit trieb, sein Geschmack ist sehr sauer und es hat die ätzende Eigenschaft der flüchtigen Oele; die ersten bei der Destillation erhaltenen Portionen haben fast keinen Geruch, aber das gegen das Ende derselben Gesammelte hat einen Naphthageruch, weil sich in diesem Zeitpuncte, wie ich bereits erwähnt habe, eine Art Theer bildet, welches vermöge der Destillation ein stark riechendes empyreumatisches Oel giebt. Wenn man dieses ölige Product in einer verstopften Flasche sich selbst überlässt, so setzen sich nach Verlauf einiger Tage Krystalle von gewöhnlicher Brenzcitronensäure daraus ab, oft kann man deren sogar mehrmals sammeln; man behält aber endlich eine ziemlich grosse Masse von dieser Flüssigkeit, die selbst bei längerer Zeit und geringerer Temperatur keine weitere Krystallisation darbietet. Setzt man dieses Product dagegen, statt es in einer verschlossenen Flasche zu lassen, dem freien Zutritte der Luft

hinlängliche Zeit aus, so verwandelt es sich völlig in eine einzige trockne Krystallmasse, wofern es kein empyreumatisches Oel enthält. Da ich diese reichlichere Krystallisation einer freiwilligen Verdampfung beimass, setzte ich einen Theil dieses rohen öligen Productes dem luftleeren Raume über Schwefelsäure aus; aber nach acht Tagen hatte sich nur ein leichtes weissliches Häutchen gebildet, und der ganze übrige Theil der Masse hatte seine flüssige Beschaffenheit behauptet. Die Schwefelsäure wurde wieder erneuert, und durch höchst concentrirte ersetzt. Die Luft war so sehr als möglich aus dem Raume entfernt und dieser Zustand fünf bis sechs Tage erhalten worden, die Masse blähte sich auf, und nahm ein glanzloses Weiss an. Dessenungeachtet liess ich, um einer völligen Austrocknung noch gewisser zu sein, das Product noch mehrere Tage unter der Glocke, und als ich sie wegnahm, war ich nicht wenig darüber erstaunt, dass diese dem Anschein nach feste Masse sich sogleich und nach dem geringsten Schütteln in eine sehr helle Flüssigkeit verwandelte. Als ich davon gehörig überzeugt war, dass das angewendete Mittel das Gerinnen dieses Productes nicht bewirken könne, nahm ich meine Zuflucht zur Wärme. Um aber eine allzu starke Reaction zu vermeiden, goss ich diese Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, an die ein Recipient angefügt war. Die Retorte wurde in ein Wasserbad gebracht und das Sieden einen ganzen Tag fortgesetzt. Ein beträchtlicher Theil einer farblosen Flüssigkeit war in den Recipienten übergegangen, und, was mich besonders überraschte, der in der Retorte enthaltene Rückstand, statt mehr als zuvor abgetrocknet zu sein, bot nur noch einige nadelförmige Krystalle dar, die einzeln und ganz mit einer braunen Flüssigkeit bedeckt waren, welche letztere eine äusserst flüssige Beschaffenheit besass. Neugierig, zu sehen, wohin diese unterhaltene, aber gemässigte Reaction der Wärme führen würde, fuhr ich mit dem Erhitzen, aber immer unter den nämlichen Umständen fort, nur dass ich mit dem Recipienten wechselte. Dieses Mal gerann das neue destillirte Product, das Anfangs flüssig gewesen war, nach Verlauf einiger Zeit zu einer einzigen krystallinischen Masse von einem schönen Weiss, und die Krystalle des vorhergehenden Tages, die sich in der Retorte gebildet hatten, erhielten sich selbst in der Wärme. Sie wurden von

dem darüber schwimmenden Theile abgesondert, und letzterer in einem Marienbade noch ein wenig erhitzt; es ging aber nichts bei der Destillation über, und es setzten sich keine neuen Krystalle mehr in dem flüssigen Rückstande der Retorte ab. Es war daher einleuchtend, dass die ölige Substanz, sowie man sie durch die trockne Destillation der Citronensäure erhält, wenigstens zwei ganz verschiedene Producte enthalte, oder vielleicht auch dasselbe nur in zwei verschiedenen Zuständen, weil das eine bei 100° flüchtig, ohne allen Zusatz krystallisirbar und von starker, aber angenehmer saurer Beschaffenheit, zugleich auch im Wasser lösbar ist, während das andere selbst bei dieser Temperatur beständig, sehr flüssig, wenig oder gar nicht bei der gewöhnlichen Temperatur krystallisirbar ist, aber zu einer blätterigen Masse ein wenig unter dem Gefrierpuncte gerinnt und einige Grade über demselben von Neuem flüssig wird. Letzteres hat ferner einen ätzenden Geschmack, widersteht lange der Wirkung des Wassers und bietet mehrere Charactere der flüchtigen Oele dar.

Was mir die Annahme, nach welcher es derselbe Körper in zwei verschiedenen Zustände wäre, am wahrscheinlichsten zu machen schien, war der Umstand, das der Körper von dem öligen Aussehen wasserfrei war, der andre dagegen Wasser genug zum Krystallisiren enthielt. Da ich diese Annahme vornehmlich zu bestätigen wünschte, brachte ich dieses ölige Product von Neuem in den luftleeren Raum über Schwefelsäure; nachher wog ich genau zwei Theile davon, brachte den einen sogleich in trockne Luft, den andern aber in feuchte. Letzterer hatte nach vier und zwanzig Stunden sehr merklich an Gewicht zugenommen, und die Krystallisation war erfolgt; wogegen der erstere eine sehr geringe Verminderung erlitten und nichts von seiner flüssigen Beschaffenheit verloren hatte. Als ich sie noch länger in der trocknen und feuchten Luft liess, lösten sich die Krystalle, die sich Anfangs unter dem Einflusse der Feuchtigkeit gebildet hatten, wieder auf, das Gewicht nahm fortwährend zu, und ich war genöthigt, meine Zuflucht zur Abdampfung zu nehmen, um von Neuem Krystalle zu erzeugen, die sich nachher in der gewöhnlichen Luft gut erhielten. Was den in der trocknen Luft gebliebenen Theil

betrifft, so hat sich das Product in seinem ursprünglichen Zustande immer erhalten.

Immer durch die nämliche Voraussicht geleitet, stellte ich noch einen andern Versuch an, dessen Resultate deutlich genug waren, so dass ich sie aufführen kann. Ein bestimmtes Gewicht (21,790 Gr.) dieses öligen Productes wurde in einem fast gleichen Volumen Wasser aufgelöst. Diese Auflösung wurde nachher über eine grosse Schale voll Schwefelsäure gebracht, und das Ganze mit einer Glocke bedeckt. Die Verdampfung erfolgte langsam und die Krystallisation regelmässig. Als sie vollendet schien, wurde die Masse in einem luftleeren Raume abgetrocknet, und nachdem sie längere Zeit darin gelassen worden war, ergab sich bei dem letzten Abwiegen eine Vermehrung von 2,89 Gr. was 13,21 Procenten entspricht. Nun ist dies beinahe, bis auf einen sehr kleinen Bruch, die Menge Wasser, welche Baup in der krystallisirten *acide citricique* annimmt, und, wie er behauptet, die nämliche Menge, wie die in der mit ihr isomerischen Brenzcitronensäure.

Nach allen diesen Thatsachen könnte man die wahre Natur dieses sonderbaren Productes als hinreichend festgestellt betrachten. Indessen war eine genaue Analyse nothwendig, um sich ganz davon zu überzeugen, und ich werde sogleich die Resultate derselben geben. Ich muss aber zuvor bemerken, dass, da diese Analyse nur mit sehr geringen Quantitäten vorgenommen werden kann, es ganz unerlässlich war, diese Flüssigkeit von jeder fremden Substanz ganz befreit zu erhalten. Wir haben bereits gesehen, wie man sie des Wassers berauben kann; aber ausserdem enthält sie fast immer eine mehr oder weniger beträchtliche Menge bituminöses Oel, je nachdem sie zu einem Zeitpuncte gesammelt wurde, wo die Verdampfung mehr oder weniger vorgerückt war. Ein Theil dieser Art Naphtha verflüchtiget sich bei der Wärme des Wasserbades; aber der grössere Theil bleibt zurück, und ich kannte kein besseres Mittel ihn zu entfernen, als dass ich meine Zuflucht zu einer Destillation über freiem Feuer nahm, wobei ich jedoch Sorge trug, die Hitze nicht zu weit zu treiben, weil gegen das Ende hin ein Theil des Productes sich verändert und eine neue Menge Theer sich bildet. Wenn dieses Product auf diesen Grad der Reinigung gekommen ist, erscheint es gleichartig, denn

sein Siedepunct erhält sich lange bei der Temperatur von 150°. Es ist etwas citronenfarbig, sein Geschmack ist sehr ätzend, auf sehr trocknes Lackmuspapier wirkt es kaum, aber angefeuchtetes wird sehr stark dadurch geröthet.

Die Elementaranalyse dieses Körpers bietet einige Schwierigkeiten dar wegen seiner Flüchtigkeit und der Leichtigkeit, mit der er die Feuchtigkeit anzieht. Man kann sich jedoch nicht der Glaskügelchen bedienen, um die Flüssigkeit aufzunehmen, weil dieses Product nicht flüssig genug ist, und es sich durch die Wärme verändert, so dass immer ein wenig Kohle in den Kügelchen zurückbleiben würde. Um diese verschiedenen Hindernisse so sehr als möglich zu vermeiden, glühte ich das Kupferoxyd, wie gewöhnlich vor seiner Anwendung stark, und brachte noch sehr heiss einen Theil davon in eine sehr warme und trockne Flasche mit eingeriebenem Stöpsel. Sogleich nach der Erkaltung nahm ich eine gewisse Menge davon heraus, und benetzte sie mit dem zu analysirenden Producte, bestimmte von Neuem das Gewicht, brachte das Gemenge sogleich in eine grüne Glasröhre und füllte sie mit dem noch heissen Oxyde an. Hierauf wurde mit den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln verfahren, ich erhielt als Mittel aus drei Analysen

Kohlenstoff	53,17
Wasserstoff	3,69
Sauerstoff	43,14
	11,00

Baup hat aus der Analyse des citricsauren Silbers folgende Analyse der wasserfreien Säure abgeleitet:

Kohlenstoff	53,572
Wasserstoff	3,571
Sauerstoff	43,857

Diese Zahlen kommen denen sehr nahe, die ich so eben angegeben habe, und aus welchen er die Formel $C_{10}\ H_4\ O_3$ ableitet, welches auch die der gewöhnlichen, mit ihr isomerischen Brenzcitronensäure ist.

Das ist also ein neues Beispiel, und sie sind noch selten von einer organischen Säure, der blos durch die Wirkung der Wärme ihr Wasser entzogen wird, und ohne Zweifel noch

merkwürdiger ist die sonderbare Verwandlung, welche diese Säure in ihrer physischen Constitution durch diese einzige Veränderung erleidet. So sieht man sehr deutliche, sehr durchsichtige Krystalle durch das Austrocknen sich in eine ölige Flüssigkeit verwandeln, welche bei 150° siedet, sich wie die flüchtigen Oele, mit denen sie mehrere äussere Charaetere gemein hat, sich verflüchtigen, und wechselsweise kann diese Substanz von öligem Aussehen, indem sie Feuchtigkeit absorbirt, von Neuem gerinnen und Krystalle liefern, die wenn man sie den nämlichen Einflüssen aussetzt, wiederum in den ölihcten Zustand übergehen. Man kann jedoch gewiss überzeugt sein, dass bei diesen Abwechselungen von Wärme und Feuchtigkeit ein Theil dieser Producte eine bedeutende Veränderung erleidet; denn diese Reactionen sind ziemlich selten so deutlich und so rein, als man sich vorstellt, denn niemals unterwirft man ohne Nachtheil die organischen Substanzen einem lange anhaltenden Einflusse von Wärme und Feuchtigkeit, so gemässigt dieser auch sein mag. Diese Agentien üben immer eine mehr oder weniger kräftige zerstörende Wirkung, die man endlich mit der Zeit wahrnimmt. Ein solcher organischer Körper zum Beispiel, den man bei einer bestimmten Temperatur für unveränderlich hält, erleidet endlich gewiss eine bestimmte Veränderung, wenn er länger darin verharrt, und es giebt eine Menge Reactionen dieser Art, die erst nach längerer Zeit erfolgen. Um die Reihenfolge der Ideen nicht zu unterbrechen, die ich über die wasserfreie Brenzcitronensäure aufstellen wollte, habe ich blos die Krystalle erwähnt, die sich in der Retorte während des Trocknens im Marienbade bilden, und ich will jetzt noch bemerken, dass diese Krystalle, die Anfangs sehr dünn sind, wie die Bernsteinsäure, wenn man sie in Wasser auflöst, eine sehr regelmässige Gestalt annehmen, und dass sie dann alle Charactere der Säure darbieten, die Baup unter dem Namen *acide citricique* beschrieben hat.

Die von mir so eben angegebenen Thatsachen führen mich auf die letzten Bemerkungen zurück, die ich in Bezug auf die Gallussäure mitgetheilt habe*). Ich äusserte bei dieser Gelegenheit einige Zweifel über die Allgemeinheit des von Pelouze

*) Siehe die folgende Abhandlung.

über die Brenzsäuren aufgestellten Gesetzes, und ich sagte, es schiene mir nicht, als müsste es diesen Säuren eigenthümlich sein. Ich wusste damals noch nicht, dass Fremy schon einen Beweis dafür gegeben hatte, indem er zeigte, dass ein Gemenge von Kalk und Zucker, oder Gummi, oder Stärke, der Wirkung einer mässigen Hitze unterworfen, verschiedene Producte unter der nämlichen Bedingung einer Entwickelung von Wasser und Kohlensäure darbiete.

Seitdem habe ich in dem letzten Jahresberichte von Berzelius gesehen, dass dieser berühmte Gelehrte jenes Gesetz nur in sofern als hinreichend gerechtfertigt betrachtet, als man bei niedrigen Temperaturen operirt; den Augenblick aber, wo die Wärme höher steige, die Reaction eine ganz andere sei, eine zweite Zersetzung von einer andern Beschaffenheit anfange, gleichzeitig und unabhängig von den ersten fortschreite. Ich glaube noch weiter gehen und behaupten zu können, dass in vielen Fällen sich andere Producte bilden als Wasser und Kohlensäure, wenn man die organischen Säuren der Wirkung einer mässigen Hitze unterwirft. So habe ich auch gezeigt, dass bei Erhitzung der Gallussäure, selbst unter dem zur Erzeugung der Brenzgallussäure nöthigen Hitzgrade, die Bildung einer gerbstoffartigen Substanz Statt findet, und dass diese nämliche Bildung unter demselben Einflusse fortdauert, welcher die Brenzgallussäure erzeugt. Ferner habe ich jetzt bewiesen, dass bei der Destillation der Citronensäure, um ihre Brenzsäuren zu erhalten, Wasser und Kohlensäure nicht die einzigen Producte sind, welche sich bilden, sondern dass durchaus Kohlenoxydgas und Aceton erzeugt werden, und dass, statt diese andern Producte als die Folge einer weiter vorgerückten Zersetzung betrachten zu können, man anzuerkennen genöthigt ist, wenn man sich die Mühe geben will, die Versuche zu wiederholen, dass sie vielmehr die ersten sind, die sich entwickeln. Es bleibt noch übrig zu untersuchen, ob dieses Kohlenoxydgas und Aceton aus einem besondern, mit der gewöhnlichen Citronensäure vereinigten und sich vor ihm zersetzenden Körper entstehen möchte. Fast könnte man versucht sein, es zu glauben, wenn man sieht, mit welcher Leichtigkeit sich dieses Kohlenoxydgas unter dem Einflusse nicht sowohl der Wärme, als vielmehr der Schwefelsäure entwickelt. Es reicht hin, vier Theile

Schwefelsäure und einen Theil trockner und gepulverter Citronensäure zu vermischen, um diese Reaction fast unabhängig von dem Einflusse der Wärme hervorzurufen, wenn man in der schönen Jahreszeit operirt, und was in allen Fällen auf eine regelmässige und eine sehr lange Zeit fortdauernde Weise bestimmt werden kann, wenn man die Mischung bei einer Temperatur von 30° bis 40° erhält. Diese Reaction und ihre Folgen schienen mir wichtig genug, um sie zum Gegenstande einer besondern Abhandlung zu machen, die ich später mittheilen werde.

III.

Zur Geschichte der Gallussäure.

Von

Robiquet. *)

(Annal. de Chim. et Phys. tome LXIV. Avril. S. 385.)

Ich theilte früher Nachricht über einige neue aus der Gallussäure entstehende Producte mit und kündigte damals an, dass ich später eine Reihe von Bemerkungen über den nämlichen Gegenstand bekannt machen würde. Ich erfülle dieses Versprechen, indem ich die erste Abhandlung veröffentliche, worin einige Thatsachen in Bezug auf die Frage, ob diese Säure in den Galläpfeln zuvor vorhanden sei, aufgeführt werden. Ich habe mich hierbei so kurz als möglich gefasst.

Ehe Pelouze seine vortreffliche Arbeit über den Gerbstoff und die Gallussäure bekannt machte, wurde allgemein angenommen, diese Säure sei schon ganz gebildet in den Galläpfeln vorhanden, und man war weit von der Annahme dieses jungen Gelehrten entfernt, dass die Gallussäure nur ein Product des Gerbstoffes sei. Da ich selbst schon zuvor dargethan hatte, dass gewisse organische Grundstoffe, die, wie man glaubte, schon ganz gebildet vorhanden wären, nicht zuvor existirten, so hätte ich weniger als jeder Andere über dieses merkwürdige Resultat erstaunt sein müssen. Ich muss jedoch bekennen, dass ich, um ihm Glauben beizumessen, es für nöthig fand,

*) Bereits kurz erwähnt Bd. X. 283.

diese neue Umwandlung selbst zu sehen, und mich so wirklich davon zu überzeugen, sie werde nur unter der Bedingung einer Absorption von Sauerstoff und einer Erzeugung von Kohlensäure bewirkt. Diese Schwierigkeit, mich von der alten Ansicht loszureissen, beruhte nicht allein auf der Erfahrung, dass gewisse vegetabilische Substanzen, die sehr wenig Gerbstoff enthielten, doch viel Gallussäure gaben, wie z. B. die Mangokörner, welche nach Avequin (Ann. de Chim. et de Phys. t. XLVII.) deren 2 Unzen 2 Quentchen auf das Pfund bei einer blosen Einweichung in Wasser und unmittelbarem Abdampfen gaben; sondern diese Schwierigkeit entsprang auch daraus, dass bei mir einige praktische Bedenken entstanden, die sich mit der gegebenen Erklärung durchaus nicht vertrugen. So hatte ich seit mehreren Jahren die Gallussäure nicht mehr vermittelst der Fäulniss bereitet, und statt die eingeweichten Galläpfel dem Zutritte der Luft auszusetzen, verschloss ich sie sorgfältig in wohlverstopfte Gefässe, weil ich die Bemerkung gemacht hatte, dass die so erzeugte Säure nicht gefärbt oder zum wenigsten leichter zu bleichen war, und doch habe ich nicht wahrgenommen, dass diese Entziehung der Luft eine grosse Verminderung in dem Producte dieser Operation herbeigeführt habe. Da ich jedoch fürchtete, nicht genug Vorkehrungen getroffen zu haben, um jeden Zutritt der Luft zu verhindern, so wiederholte ich diesen Versuch mehrere Male, wobei ich alle mögliche Sorgfalt anwendete, um mit Bestimmtheit zu wissen, woran ich mich hinsichtlich dieses Punctes zu halten habe.

Aus den angestellten Versuchen geht hervor, dass die Gallussäure, sei es nun, dass sie in den Galläpfeln zuvor vorhanden sei oder nicht, sich in sehr grosser Menge daraus absondere, und zwar unabhängig von jeder Berührung mit der Luft oder dem Sauerstoffe, und ohne dass die Reaction, wenn wirklich eine Statt finden sollte, Gase erzeuge. Dieses angenommen, kann nun daraus geschlossen werden, dass nicht der Gerbstoff die Gallussäure erzeuge? Gewiss nicht; denn Pelouze hat bereits hinreichend dargethan, dass dieser Körper im Zustande der Reinheit unter gewissen Bedingungen mit dem Sauerstoffe in Berührung gebracht, sich ganz oder zum Theil in Gallussäure verwandle. Ich füge blos hinzu, dass diese Reaction nicht so plötzlich ist, als man glauben könnte. Wirklich

zeigte das Resultat der zur Aufklärung dieses Punctes angestellten Versuche, dass in Zeit von acht Monaten und bei einem Zusammentreffen günstiger Umstände sich blos die Hälfte des Gerbstoffes in Gallussäure verwandelt hatte, während selbst bei ganzen Galläpfeln ein Monat in der schönen Jahreszeit zu einer vollständigen Reaction hinreichend war, wobei noch das merkwürdig ist, dass die Menge der erhaltenen Gallussäure ungefähr das halbe Gewicht des dazu verwendeten Gerbstoffes betrug. Gewiss müsste die Menge grösser sein, würde der ganze Gerbstoff in Gallussäure blos mit dem Verluste von 2 Atomen Kohlenstoff verwandelt. (Das Gewicht des Atomes Gerbstoff beträgt 2665,690, das des Kohlenstoffes 76,436.)

Daraus geht hervor, dass, wenn sich der ganze Gerbstoff in Gallussäure verwandelte, der Verlust nicht 10 Procent übersteigen dürfte.

Allerdings kann man dagegen einwenden, dass die Gallussäure zum Theil sich zersetze; ich erwiedere aber darauf, dass diese Zersetzung bei weitem nicht so rasch erfolgt, als man fürchten könnte, vornehmlich bei Anwesenheit des Gerbstoffes. Ein ganzes Jahr lang überliess ich 1 Kilogr. Galläpfel der Fäulniss, wobei ich von Zeit zu Zeit ein wenig Wasser hinzusetzte, und die nach so langer Einwirkung daraus erhaltene Säure war hinsichtlich der Menge nicht sehr von derjenigen verschieden, die ich in weit kürzerer Zeit erhalten habe. Ich stellte einen noch bestimmtern Versuch an. Eine aus 0,91 Gallussäure und 100 Gram. Wasser zusammengesetzte Auflösung wurde in einer nicht ganz damit angefüllten Flasche unter eine Glocke mit zwei Tubulaturen gebracht. Nach funfzehn Monaten wurde diese Auflösung, welche einige Flokken Schimmel enthielt und die sich ein wenig braun gefärbt hatte, einer mässigen und gehörig geleiteten Abdampfung bis zur Trockne unterworfen. Ich erhielt davon 0,72 braune Gallussäure, die aber gut in Nadeln krystallisirte und alle ihre characteristischen Eigenschaften behalten hatte. Ich bemerke überdies, dass sich nur in der Auflösung des Gerbstoffes während des ersten Monates Schimmel zeige, und dass diese Auflösung, welche zu diesem Zeitpuncte filtrirt worden war, die ganze übrige Zeit hindurch ganz hell blieb. Der Schimmel ist also keine Folge von der Zersetzung der Gallussäure, weil nur zu

einer Zeit, wo sich kein Schimmel mehr bildet, Gallussäure erzeugt wird. Ein anderer zu derselben Zeit angestellter, aber länger fortgesetzter Versuch bestätigt dieses Resultat. Ich brachte gleichfalls eine Auflösung von 25 Gram. reinen Gerbstoff in 600 Gr. Wasser unter den nämlichen Umständen, und setzte 25 Gram Alkohol hinzu, um das Schimmeln zu verhüten, wovon sich blos Spuren, und zwar erst nach einer sehr langen Zeit zeigten. Nur erst nach acht bis zehn Monaten fing sich ein Absatz zu bilden an, und erst nach Verlauf von achtzehn Monaten und bei einer Temperatur unter dem Gefrierpuncte nahm ich das Filtriren damit vor. Die Flüssigkeit hatte eine strohgelbe Farbe und einen etwas säuerlichen, durchaus nicht zusammenziehenden Geschmack. Jedoch fällte sich die Gallertauflösung noch ein wenig. Es erhellt also, dass fast der ganze Gerbstoff zerstört war, und dass nur eine sehr geringe Menge Gallussäure in der Flüssigkeit zurückblieb, weil die Temperatur unter dem Gefrierpuncte war. Dessenungeachtet wurde sie der Abdampfung unterworfen, sie gab aber nur 2,4 Gr. Andrerseits wog der Absatz nach gehörigem Trocknen 12 Gram. Wir sehen also, dass hier, wie in dem ersten Falle, die Menge der Gallussäure nicht leicht die Hälfte des zum Versuch angewendeten Gerbstoffes übersteigt. Diese Uebereinstimmung in den Resultaten macht die Zerstörung eines beträchtlichen Theiles der Gallussäure, die sich unter zwei sehr verschiedenen Umständen erzeugte, wenig wahrscheinlich. Der Gerbstoff in dem einen Falle, der Alkohol in dem andern mussten als Präservativ der gebildeten Gallussäure dienen.

Diese zwei Versuche scheinen überzeugend genug zu sein. Würden jedoch noch andre Beweise gefordert, so will ich nur erwähnen, dass Braconnot die Menge der Gallussäure, welche aus 100 Theilen der Fäulniss unterworfener Galläpfel gewonnen wurde, höchstens zu 20, Pelouze aber den in den Galläpfeln enthaltenen reinen Gerbstoff zu 40 p. C. angab. Es ist also dadurch genugsam bewiesen, dass bei der Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure ein Verlust von 50 p. C. Statt finde, während er nach der jetzigen Theorie nicht 10 p. C. übersteigen dürfte.

Eins der schlagendsten Resultate dieser Versuche ist das grosse Missverhältniss, welches zwischen der zur Umwandlung

des reinen Gerbstoffes in Gallussäure nöthigen Zeit, und der, welche selbst ganze Galläpfel erfordern, besteht; denn in dem letztern Falle ist ein Monat in der schönen Jahreszeit zu einer vollständigen Reaction hinreichend. Es müssen also in den Galläpfeln noch andre Principien vorhanden sein, welche diese Reaction erleichtern und, so zu sagen, als Ferment dienen. Ich glaube wohl, dass die Art Gummi oder vielmehr Schleim, die vermittelst Wassers aus dem Rückstande der durch Aether ausgezogenen Galläpfel erhalten wird, diese Stelle vertritt. Aus Pelouze's Versuchen hat sich wirklich ergeben, dass dieser Rückstand, welcher vermittelst der Fäulniss durchaus keine Gallussäure giebt, beim Befeuchten mit einer gehörigen Menge Wasser und beim Zutritt der Luft mit einer erstaunlichen Geschwindigkeit schimmelt.

Es liesse sich vielleicht annehmen, dass, wenn bei der Verwandlung des reinen Gerbstoffes in Gallussäure so viel Schwierigkeiten Statt finden, dies von einigen Modificationen abhängt, welche er durch Behandlung mit Aether erlitten hat, Modificationen, die z. B. von der Art sind, dass wenn er einmal vom Aether abgesondert wurde, er sich nicht mehr darin auflösen kann, oder nur in sehr geringer Menge; aber der Beweis, dass dem nicht also ist, liegt darin, dass ich, von Pelouze's Annahme, der Gerbstoff sei von allen in Galläpfeln enthaltenen Körpern am meisten im Wasser auflöslich, abgehend, gepulverte Galläpfel mit sehr kleinen Mengen kalten Wassers behandelte und durch sehr starkes Ausdrücken eine sehr klebrige und äusserst zusammenziehende Auflösung erhielt. Ich musste sie daher als eine fast reine Gerbstoffauflösung betrachten, und doch erhält sich diese Auflösung, selbst bei gehöriger Verdünnung, fast unbestimmte Zeit lang. Dies erinnerte mich an einen zu einem ganz verschiedenen Zwecke angestellten Versuch, welcher etwas ziemlich Merkwürdiges darbietet. Ich behandelte die nämliche Menge gepulverter Galläpfel nach einander mit gleichen Theilen kalten Wassers und verschloss jede der vier eingeweichten Portionen abgesondert in gänzlich damit angefüllte Flaschen. Diese setzte ich darauf eine sehr lange Zeit hindurch einer freiwilligen Reaction aus und machte dabei folgende Beobachtungen. Die erste, das heisst die, welche den meisten Gerbstoff enthielt, hatte, dem An-

scheine nach, keine Veränderung erlitten; in der zweiten hatte sich nach einigen Monaten ein geringer Absatz gebildet, die dritte enthielt einen starken Haufen wohl krystallisirter Gallussäure und die vierte endlich einen kaum merklichen Absatz pulveriger Säure.

Ich will zuerst bemerken, dass sich daraus der anscheinende Widerspruch vollkommen erklärt, der zwischen einem der Hauptresultate dieser Abhandlung und dem schon vor langer Zeit von Chevreul erhaltenen besteht, dass nämlich der in hermetisch verstopften Flaschen eingeschlossene Galläpfelaufguss sich unbestimmte Zeit erhalte, während ich im Gegentheil bewiesen habe, dass sich Gallussäure in sehr beträchtlicher Menge darin absetze. Dieser Unterschied hängt augengenscheinlich von der von beiden Theilen angewendeten Menge Wasser, und vielleicht auch von der Temperatur ab; denn, wenn man kalt und mit einer kleinen Menge Wasser arbeitet, so wird man kaum den Gerbstoff auflösen, der allemal, wenn die Auflösung ein wenig concentrirt und vor dem freien Zutritt der Luft geschützt ist, sich unbestimmte Zeit erhält; ist aber die Menge Wasser beträchtlich genug, um nicht allein die andern auflöslichen Principien der Galläpfel aufzunehmen, sondern auch den Gerbstoff noch mehr zu vertheilen, so erzeugt sich alsdann Gallussäure.

Eine andre Bemerkung über den zuletzt angeführten Versuch ist die, dass man daraus vermuthen könne, die sich in den wässerigen Einweichungen absondernde Gallussäure sei darin zum voraus vorhanden; sie muss aber auch, nach den weiter oben angeführten Versuchen, in grosser Menge präexistiren. Dies stimmt jedoch, wie ich nicht umhin kann zu gestehen, mit den eben so bestimmten Versuchen Pelouze's nicht überein, dass nämlich bei der Behandlung von Galläpfeln mit wasserfreiem Aether sich nur sehr wenig Gallussäure vorfindet. Wirklich erhält man, wird mit der Behandlung mit wasserfreiem Aether begonnen, als Rückstand der Abdampfung nur ein wenig Chlorophyll, eine ausserordentlich kleine Menge Gerbstoff und einige geringe Verzweigungen von Gallussäure. Lässt man auf wasserfreien Aether wasserhaltigen folgen, so bilden sich, nach Pelouze's Beschreibung, im Falle die Temperatur günstig ist, zwei Schichten, die eine dichter und weniger ge-

färbt, die in einer Mischung von Wasser und Aether Gerbstoff aufgelöst enthält, die andere reichlicher und leichter, welche nur eine kleine Menge Gerbstoff, sehr wenig Gallussäure und noch eine gewisse Menge Chlorophyll enthält; und doch giebt, wenn man annimmt, dass die Galläpfel völlig vom Aether ausgezogen waren, der Rückstand, weder vermittelst der Fäulniss noch auf irgend eine andere Weise Gallussäure, sondern blos eine Art von Gummi oder Schleim, der mit grosser Geschwindigkeit schimmelt und sich vermittelst der Salpetersäure in Oxalsäure umwandelt. Pelouze bewies, indem er sich auf diese sehr bestimmten Resultate stützte, dass, wenn Gallussäure in den Galläpfeln zum voraus vorhanden sei, dies nur in sehr geringer Menge sein könne. Ich weiss, dass die Galläpfel, wie viele andre organische Producte, ihre Zusammensetzung verändern und unter gewissen Einflüssen Umwandlungen erleiden können; dies kann aber nur innerhalb sehr beschränkter Gränzen wahr sein. Denn ich behandelte sehr häufig Galläpfel, um Gerbstoff daraus zu ziehn, und ich arbeite fast jedesmal mit verschiedenen Proben: dessen ungeachtet erhielt ich fast immer die nämlichen Resultate, sowohl bei Ausziehung des Gerbstoffes durch Aether, als auch bei der Behandlung mit Wasser, um Gallussäure zu erhalten. Folglich in einem Falle gänzliche Abwesenheit von Gallussäure, in dem andern Absonderung einer grossen Menge dieser Säure, unabhängig von dem freien Zutritte der Luft.

Aus einem der weiter oben angeführten Versuche ergab sich, dass in verschlossenen Gefässen die ersten Waschungen der Galläpfel, selbst nach einer sehr langen Zeit, nur wenig oder keine Gallussäure gaben. Ich wünschte zu wissen, bis zu welchem Puncte die Entziehung dieser ersten Waschungen auf das Gesammtproduct der bei der Fäulniss erhaltenen Gallussäure Einfluss haben würde. Ich machte daher drei ähnliche Mischungen, von denen eine jede aus einem Kilogramme gröblich gestossener Galläpfel, und zwei Litren reinen Wassers bestand. Nach vier und zwanzigstündiger Einweichung wurden zwei dieser Mischungen auf Leinwand gebracht und einer starken Pressung unterworfen. Beide Rückstände wurden von Neuem in zwei Litren Wasser eingerührt, und den folgenden Tag wurde die nämliche Operation blos mit einem der zwei letzten wiederholt, so dass von diesen drei Kilogrammen Gall-

äpfeln das eine unberührt in seiner ersten Einweichung geblieben war, das zweite eine erste Waschung und das dritte zwei Waschungen erlitten hatte. Jede dieser Mischungen wurde nachher der Fäulniss ausgesetzt, und nach einer hinlänglichen Zeit, das heisst, so lange bis der Brei fast seine ganze zusammenziehende Kraft verloren hatte, und nur noch einen geringen zusammenziehenden Geschmack nebst einem zuckerigen Nachgeschmacke besass. Alsdann wurden die drei Mischungen auf gleiche Weise ausgelaugt, und der Ertrag an Gallussäure war um so reichlicher, als die Galläpfel weniger Waschungen unterworfen worden waren, was der Vorstellung ganz angemessen ist, dass der Gerbstoff zur Bildung der Gallussäure unerlässlich sei; es bleibt aber eben sowohl erwiesen, dass diese Bildung oder Entfernung, wenn man will, unabhängig von dem Zusammentreffen mit dem äussern Sauerstoff vor sich gehen kann; und vielleicht ist es nach dem Vorhergehenden gestattet, einige Zweifel über das Dasein des Gerbstoffes als einfachen Körpers zu hegen. Mir scheint zum wenigsten, dass man Grund haben könne es anzunehmen, 1) wegen der wenigen Gallussäure, die man unter dem Einflusse des Sauerstoffes und des Wassers erhält; 2) weil man bei der trocknen Destillation des Gerbstoffes Brenzgallussäure erhält, und auch weil er nicht krystallisirbar ist. Denn es giebt nur wenig wirklich reine Producte, deren Molecüle sich nicht symmetrisch gruppiren.

Indem ich von der ehemals von Chevreul aufgestellten Ansicht ausging, dass der Gerbstoff ein zusammengesetzter Körper sein könnte, wovon die Gallussäure eins der Elemente wäre, suchte ich mich theoretisch zu überzeugen, ob diese Hypothese einige Wahrscheinlichkeit erhalten könnte, und ich bin so auf Folgendes geleitet worden. Pelouze hatte aus seiner Analyse des Gerbstoffes die Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_{12}$ abgeleitet. Später zog Liebig, als er bemerkte, dass diese Analyse sich besser mit $C_{18}\ H_{16}\ O_{12}$ vertrug, letztere Formel vor, da sie leichter zu der Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure passe. Dessen ungeachtet behielt Pelouze die erstere Formel bei, und ich habe mich ihrer auch bedient, da sie besser zu der neuen Ansicht, von der ich ausging, passte. Nun passt aber diese Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_{12} = 2\ (C_7\ H_6\ O_5 + H_2\ O) + H_2\ C_4$, das heisst zu 2 Atomen krystallisirter Gallussäure und 1 Atom

Kohlenwasserstoff von der nämlichen Zusammensetzung wie das Benzin.

Die von Liebig angenommene Formel würde gleichfalls zu andern Umwandlungen passen. So findet man, dass drei Atome Gerbstoff 3 $(C_{18} H_{16} O_{12}) = C_{54} H_{48} O_{36} = 6 (C_7 H_6 O_5) + 2 (C_6 H_6 O_3)$, das heisst 6 Atomen Gallussäure und 2 Atomen trockner Brenzgallussäure äquivalent sind; oder noch besser, wenn man annimmt, dass der Gerbstoff 1 Atom Wasser absorbiren könne, so würde daraus Gallussäure und Essigsäure hervorgehen. Wirklich kann $C_{18} H_{16} O_{12} + O H_2 = 2 (C_7 H_6 O_5) + C_4 H_6 O_3$, das heisst 1 Atom Gerbstoff und 1 Atom Wasser durch 2 Atome Gallussäure und 1 Atom Essigsäure dargestellt werden.

Ich weiss wohl, bis zu welchem Puncte diese verschiedenen Hypothesen sich durch die Erfahrung bestätigen können; diese neuen Ansichten werden mir aber als Ausgangspunct dienen, um einige andere Versuche zu machen, die vielleicht auf merkwürdige Resultate leiten.

Ueber die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure, und Betrachtungen über die Brenzsäuren.

Braconnot entdeckte zuerst, dass die Gallussäure vermittelst der Wärme eine solche Veränderung erleide, dass die sublimirte Säure als ein von der gewöhnlichen Säure ganz verschiedenes Product betrachtet werden müsse, und er bezeichnete sie mit dem Namen Brenzgallussäure. Pelouze untersuchte überdies diese Reaction genauer, und er gab eine sehr bestimmte Erklärung davon, die er in folgende Worte zusammenfasste:

Wird Gallussäure, sagt Pelouze *), bis zu 215° erhitzt, so verwandelt sie sich ganz in reine Kohlensäure und reine Brenzgallussäure, und wird sie einer Temperatur von 250° unterworfen, so bildet sie noch reine Kohlensäure; aber statt der sublimirten Säure, *wovon nicht die geringste Menge erzeugt wird,* zeigt sich Wasser, das an den Wänden der Retorte herabrinnt, und es bleibt Metagallussäure auf dem Boden des Gefässes zurück.

*) Siehe Journal für prakt. Chemie. Bd. I. S. 27.

Diese Verwandlungen, setzt Pelouze hinzu, sind so deutlich, wie die sie darstellenden Gleichungen

1) Bei 215° $C_7 H_6 O_5 = CO_2 + C_6 H_6 O_3$;

2) Bei 250° $C_7 H_6 O_5 = CO_2 + H_2 O + C_6 H_4 O_2$.

Diese Phänomene, sagt Pelouze weiter, welche die Gallussäure darbietet, sind also genau von der nämlichen Art, wie die, welche die Meconsäure darbietet, wenn sie, wie die erstere, dem Einflusse einer mässigen Temperatur unterworfen wird.

Es giebt nichts Verführerischeres als eine so vollkommene Uebereinstimmung von Thatsachen mit der Theorie, vornehmlich wenn die Rede ist von einem Agens, das so schwer, wie der Wärmestoff, zu leiten ist. So viel Ursachen stehen in der That seiner gleichförmigen Vertheilung entgegen, dass die von dem Verfasser angekündigte Regelmässigkeit sehr selten zu erhalten ist. Auch habe ich die grösste Mühe auf Wiederholung dieses Versuches gewendet; ich muss aber bekennen, dass ich nicht so glücklich gewesen bin, den nämlichen Erfolg zu erhalten, ob ich gleich mir alle Mühe gegeben habe, die Umstände bis ins Unendliche zu verändern. So wendete ich nicht nur eine langsame, sondern auch eine lebhafte Hitze an, bald tauchte ich die Retorte ganz in das Oelbad, bald blos einen Theil derselben. Zuweilen unterhielt ich nach und nach mehrere Secunden lang eine feststehende Temperatur zu 200°, nachher zu 210°, zu 220°, zu 230° u. s. w.; welchen Weg ich aber auch dabei einschlug, so konnte ich doch die Wirkung der Wärme in zwei verschiedene Zeitpuncte nicht so trennen, wie Pelouze es sagt, und so wie dies so deutlich bei den Meconsäuren geschieht.

Man kann sich leicht denken, dass ich als Fabrikant besonders betheiligt war, die grösste Menge Brenzgallussäure auf eine gegebene Menge Gallussäure zu erzeugen. Auch wendete ich alle mir zu Gebote stehenden Mittel an, den möglichst geringsten Rückstand zu erhalten; aber, trotz aller meiner Bemühungen konnte ich nicht über 20 p. C. erlangen, und eben so wenig war es mir jemals möglich, über 50 p. C. Brenzgallussäure zu sublimiren, und, was vielleicht nach dem, was ich gesagt habe, in Erstaunen setzen wird, ich gelangte nicht durch eine gehörig geleitete Anwendung des Feuers zu die-

em Maximum, sondern im Gegentheil, wenn ich die Destillation ehr schnell vor sich gehen liess, das heisst, wenn ich die Erhöhung der Temperatur beschleunigte und die Retorte unmittelbar, aber in einer gewissen Entfernung, mit glühenden Kohen umgab. Zwar wird alsdann die Brenzgallussäure nicht nehr in der Wölbung oder in dem Halse der Retorte in schöen weissen Schuppen sublimirt; sondern sie fliesst in flüssigem Zustande über, und erstarrt in dem Recipienten. In diesem Falle ist sie blos von einem rothen Farbestoffe begleitet, dessen ch bereits anderswo erwähnt habe, und der wegen seiner Unauflöslichkeit im Wasser leicht entfernt werden kann. Es ist gleichfalls leicht, die Reinigung derselben vermittelst einer zweien schnellen Sublimation zu erlangen.

So glaube ich behaupten zu können, dass die Wirkung er Wärme auf die Mecon- und Gallussäure nur darin wirkch verglichen werden könne, dass beide als Producte Kohlensäure und eine Brenzsäure geben; übrigens aber ist der Gang er beiden gemässigten Destillationen wesentlich verschieden, weil es in dem einen Falle zwei sehr verschiedene Zeitpuncte giebt, während in dem andern die Reaction fortdauernd ist.

Die Natur des Rückstandes von der Destillation der Gallussäure ist weit verschiedener, als man denken sollte, je nach er Intensität und Dauer der angewendeten Wärme. Ich will ogleich in einige Details eingehen.

Wird die Temperatur nicht über 210° gesteigert, so entwickelt sich sehr wenig Kohlensäure und man sammelt kaum inige Flitter Brenzgallussäure. Hat man die Temperatur mehrere Stunden auf diesem Grade erhalten, und lässt dann Erkalung eintreten, so findet man die Gallussäure in eine einzige grauliche, klingende und ziemlich poröse Masse vereinigt. Diese Masse zerfällt leicht im Wasser, bald aber absorbirt sie inen Theil davon und wird mit ihm fest. Ist das Wasser im Ueberschusse vorhanden, so löst sich ein beträchtlicher Theil dieses Productes sogar in der Kälte auf, und diese Auflösung st etwas zusammenziehend. Das Ganze löst sich im siedenen Wasser auf, und man erhält vermittelst der Erkaltung eine chöne, aber etwas röthliche, krystallisirte Gallussäure.

Wird die Temperatur von 225 bis 230° gesteigert, so ommt die Säure in Fluss, man sieht sie in der Retorte kochen,

und hat man sie zwei oder drei Stunden auf diesem Grade erhalten und man hält dann mit der Operation an, so findet sich als Rückstand eine schwärzliche glänzende Masse, die in einer kleinen Menge kalten Wassers fast ganz auflöslich ist. Diese Auflösung ist nach dem Filtriren von einem röthlichen Braun, hat einen dem Catechu ähnlichen Geschmack, und, was das Merkwürdigste ist, sie schlägt die aufgelöste Gallerte reichlich nieder. Ich wurde bewogen diese Destillation zu fractionniren, um eine Hypothese Liebig's zu bestätigen, welcher sich so äussert: „Dass man sich die Gallussäure als aus vier Atomen Kohlensäure und vier Atomen Brenzgallussäure gebildet denken könne, dergestalt, dass, wenn man der Gallussäure den vierten Theil ihrer Kohlensäure entziehen könnte, man auf den Gerbstoff zurückkommen müsste.“ Obgleich ich diese Behauptung nur für scheinbar hielt, so wünschte ich doch zu sehen, was aus dieser Entziehung eines Theiles der Kohlensäure hervorgehen würde, und ich war nicht wenig erstaunt, eine gerbstoffartige Substanz dabei wieder zu finden. Ich sage eine gerbstoffartige Substanz, denn sie hat mit dem Gerbstoffe nur den zusammenziehenden Geschmack und die Eigenschaft die thierische Gallerte niederzuschlagen gemein, sie bildet keine unauflöslichen Verbindungen mit den organischen Basen u. s. w. Schon Berzelius hatte dieses Resultat angedeutet, ich wusste es aber nicht, als ich meinen Versuch anstellte; er führte es aber nur als einen Beweis auf, dass die am besten gereinigte Gallussäure noch Gerbstoff enthalte, und dass nichts weniger als die Destillation nöthig sei, um sie völlig davon zu befreien, während es sehr einleuchtend ist, dass diese gerbstoffartige Substanz durch die Reaction der Wärme selbst erzeugt werde.

Bei einer noch etwas höhern Temperatur bleibt ein beträchtlicher Theil des Rückstandes im Wasser unauflöslich, löst sich aber sehr gut in den Alkalien auf. Dies ist Pelouze's Metagallussäure.

Endlich ist der durch eine schnelle und bei freiem Feuer angestellte Destillation erhaltene Rückstand nur Kohle, wie es leicht vorauszusehen war.

Ich werde jetzt, weil sich die Gelegenheit dazu darbietet, bei den Brenzsäuren verweilen und einige Ansichten aufstel-

len, die sich mir, während ich mich dieser Art von Untersuchungen widmete, darboten.

Ich weiss, dass man sich von den zahlreichen Veränderungen Rechenschaft giebt, indem man sagt, dass, wenn die Operation nicht immer die Regelmässigkeit und Einfachheit der durch die Formeln angekündigten Producte darbietet, dies von der ungleichen Vertheilung der Wärme abhänge, die, indem sie sich in gewissen Puncten mehr als in andern anhäuft, eine weiter vorgerückte Zersetzung bestimmt und folglich neue Producte erzeugt. Ich weiss aber auch, dass Behauptungen, wie diese, nicht immer wahr sind, und ich fürchte sehr, dass man sich vielmehr durch die verführerische Einfachheit der Formeln hinreissen, als durch wirkliche Thatsache leiten lasse. Hier z. B., obgleich durch die Analyse bewiesen wird, dass sich die Brenzgallussäure von der Gallussäure nur durch 1 Atom Kohlensäure unterscheide, ist es doch nicht weniger gewiss, dass dies nicht die einzigen durch die trockne Destillation der Gallussäure dargebotenen Producte sind, wie gemässigt auch immer, und wie regelmässig dieselbe sei. Zum wenigsten habe ich mich der Einfachheit dieser Resultate niemals nähern können. Immer bemerkte ich, dass sich zu allen Zeitpuncten der Destillation Wasser entwickele; eine so geringe Menge es auch war, immer sah ich auch, dass die gerbstoffartige Substanz, die ich erwähnt habe, und die, wie ich glaube, selbst ein zusammengesetztes Product ist, sich zusammen mit der Brenzgallussäure bilde, und dies ist nicht, wie man glauben könnte, das Resultat einer theilweisen und weiter vorgerückten Reaction der Wärme, sondern im Gegentheil eine mit ihr zusammenfallende oder ihr sogar vorausgehende. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man im rechten Zeitpuncte mit der Operation aufhört, das heisst dann, wenn nur noch eine sehr geringe Menge Brenzgallussäure als Product vorhanden ist; denn von diesem Zeitpuncte an findet man, dass die Gallussäure schon völlig ihre Natur geändert hat, weil sich der Rückstand in einer kleinen Menge kalten Wassers gänzlich auflöst, dass er rothbraun gefärbt ist, dass er nur noch in kleinen Körnern ohne regelmässige Formen krystallisirt, und dass die Auflösung die Eigenschaft hat, die Gallerte niederzuschlagen, während dass, wenn die Destillation fortgesetzt worden

wäre, eine beträchtlichere Menge Brenzgallussäure, Wasser und Kohlensäure, nachher ein im Wasser unlöslicher, in den Alkalien aber löslicher Rückstand erhalten worden wäre, und dies Alles, ohne die Temperatur von 250° zu überschreiten.

Ich glaube daher nicht, dass man annehmen könne, die Zersetzung sei so einfach, so deutlich, wie man behauptet; und, meiner Meinung nach bilden sich andre Producte, nicht zufällig, sondern nothwendig, als die durch die Formeln angezeigten. Daraus, dass ein Atom Gallussäure genau durch ein Atom Kohlensäure und ein Atom Brenzgallussäure dargestellt wird, ist man, meiner Meinung nach, eben so wenig berechtiget daraus zu schliessen, dass diese beiden Producte die einzigen sein würden, welche sich bilden, wenn die Operation gehörig geleitet würde, als man bei der nämlichen Voraussetzung zu der Annahme berechtigt wäre, dass die trockne Destillation des oxalsauren Ammoniaks nur Wasser und Oxamid darbieten müsse, weil diese beiden Körper vereinigt das ursprünglich oxalsaure Ammoniak darstellen, weil es allgemein bekannt ist, dass bei dieser Destillation die Erzeugung des kohlensauren Ammoniaks sich nicht vermeiden lässt.

Zu allen Zeiten haben sich die Chemiker viel mit der Wirkung der Wärme auf die organischen Producte beschäftigt; aber nur erst seit einigen Jahren hat man die Wirkungen derselben besser zu würdigen gesucht. Ich glaube einer der ersten gewesen zu sein, die auf die Nothwendigkeit, dies zu thun, hingewiesen haben. Zum wenigsten äusserte ich mich im Jahre 1822 in dem Dictionnaire de Technologie unter dem Artikel Bain-Marie folgendermaassen darüber: „Bis jetzt ist nicht genug Aufmerksamkeit der Nothwendigkeit gewidmet worden, die Temperatur der Körper gehörig constant zu machen, deren Verhalten in der Wärme man untersuchen will. Grosses Erstaunen würde der grosse Unterschied erregen, welchen diese Regelmässigkeit in den Resultaten herbeiführen würde,“ worauf ich ein Beispiel anführte.

Später zeigte ich bei Untersuchung der Meconsäure, dass eine blose Auflösung dieser merkwürdigen Säure in Wasser, selbst unter dem Siedepuncte, eine solche Reaction erlitte, dass zwei verschiedene Zusammensetzungen erzeugt würden, nämlich Kohlensäure eines Theils, und andern Theils eine neue

Säure, die den Namen Metameconsäure erhielt, welche sich wesentlich von der ersten unterscheide. Ich bewies auch, dass die nämliche Umwandlung ohne das Zusammentreffen mit Wasser bewirkt werden könne, aber bei einer viel höhern Temperatur und niemals unter 220°. Ich bemerkte noch, dass, wenn diese Temperatur constant erhalten würde, die Reaction nach Verlauf einer gewissen Zeit ganz aufhören würde, und dass eine Unterbrechung Statt fände, während welcher die Elemente des neuen Productes der trennenden Wirkung des Wärmestoffes vollkommen widerständen; dass aber dieser Widerstand seine Gränze hätte, die nicht über 30° hinausgehe, und dass, würde die Temperatur des Marienbades fortgehend bis ungefähr 250° erhöhet, eine neue Reaction sich zeigte vermittelst einer beträchtlichen Entwicklung von Kohlensäure, und der Verflüchtigung eines neuen zusammengesetzten Körpers, der fast neutral sei und eine bedeutende Auflöslichkeit besitze, das heisst Charaktere besitze, ganz verschieden von der in der ersten Periode erzeugten Säure. Ich betrachtete diese Thatsache als die erste dieser Art, die deutlich ausgesprochen worden wäre, und ich hielt sie für wichtig genug, um die Aufmerksamkeit zu erregen. Indessen sie blieb ganz unbeachtet. Ohne Zweifel lag die Schuld an mir, wahrscheinlich hatte ich sie nicht gut dargestellt. Wie dem auch sei, einer unserer jüngsten und geschicktesten Chemiker hatte etwas später bei Untersuchung der Gallussäure Gelegenheit, ähnliche Beobachtungen zu machen, und da neue Beispiele zu den vorhergehenden hinzugekommen waren, glaubte er daraus folgendes allgemeine Gesetz ableiten zu können:

Dass jede Brenzsäure plus einer gewissen Menge Wasser und Kohlensäure, oder blos einer von diesen beiden binären Zusammensetzungen, immer die Zusammensetzung der Säure, welche dieselbe erzeugt hat, repräsentire.

Ich weiss nicht, bis zu welchem Puncte dieses Gesetz, das, wie mir scheint, sich nicht blos auf die Säuren beziehen sollte, in seiner ganzen Allgemeinheit durch die Erfahrung Bestätigung erhalten wird; ich glaube aber von jetzt an behaupten zu können, dass die Producte, welche Brenzsäuren genannt werden, nicht alle in die nämliche Reihe der Zusammensetzungen gestellt werden können; denn es giebt deren mehrere, die, wie mir scheint,

unter die sogenannten indifferenten Körper gereihet werden müssen, und die, von dem neuen Gesichtspuncte aus untersucht, wahrscheinlich eine Veränderung in unseren Vorstellungen in dieser Hinsicht veranlassen würden.

Dumas hat hierüber eine Meinung aufgestellt, die er nur bekannt macht, um sie zu bekämpfen, die mir jedoch Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. „Wenn man," sagt Dumas (Traité de Chimie, t. V, p. 111.), „Wasser oder Kohlensäure mit so grosser Leichtigkeit aus einer organischen Substanz sich entwickeln sieht, die sich in eine andere vollkommen reine verwandelt, so ist man geneigt zu glauben, dass dieses Wasser oder diese Säure zum voraus vorhanden wären und sie durch die Wärme abgesondert würden. Ich glaube nicht," setzt Dumas hinzu, „dass dies richtig sei, sondern im Gegentheil, dass diese Körper aus der gegenseitigen Wirkung der beiden in der Substanz zum voraus vorhandenen Zusammensetzungen entstehen, welche auf einander gewirkt haben, ebenso wie die Oxalsäure und das Ammoniak bei der Erzeugung des Oxamides."

„Wenn es z. B.," fährt Dumas weiter fort, „zu Gunsten der Präexistenz der Kohlensäure sich sagen lässt, dass die Meconsäure beim Verluste eines Atomes Kohlensäure genau die Hälfte ihrer Sättigungscapacität verliert, so findet man in der nämlichen Reihe einen Beweis für die Nichtigkeit dieses Grundes. Beim Verluste zweier Atome Kohlensäure müsste die Meconsäure einen neutralen oder weniger sauren Körper, als der vorhergehende ist, liefern; dagegen giebt sie eine zweimal stärkere Säure."

Ohne Zweifel hatte Dumas seine guten Gründe, warum er sich so äusserte; ich muss aber bekennen, dass ich bei dem Studium dieser Säure eine ganz verschiedene Vorstellung davon gefasst habe. Man wird darüber nach folgender Stelle einer Abhandlung urtheilen, worin ich meine Beobachtungen niedergelegt habe (Ann. de Chim. et de Phys. t. LI, p. 256.).

„Die Sättigungscapacität dieser Säure (der Brenzmeconsäure), die aus ihrer Analyse und aus der Zusammensetzung des brenzmeconsauren Bleies abgeleitet wurde, ist ziemlich bedeutend befunden worden, obwohl sie geringer ist, als die der beiden anderen. Wenn man jedoch gleiche Gewichte dieser drei Säuren mit einer und derselben alkalischen Auflösung sät-

tigt, so ergiebt sich zwischen den Mengen des absorbirten Alkali ein ungeheurer Unterschied. Die Brenzsäure erfordert nur den fünften Theil der beiden anderen um eine alkalische Reaction zu zeigen, und, was besonders in Verwunderung setzt, die sich in dieser alkalischen Flüssigkeit bildenden Krystalle sind fast reine Säure. Es könnte scheinen, dass diese beiden Körper sich wohl vermittelst ihrer Berührung verbinden können, wenigstens bei der gewöhnlichen Temperatur.“

Weiter unten sagte ich noch: „Wenn man so eine Reihe von Körpern sieht, die auseinander zu entstehen scheinen, so ist der erste Gedanke, welcher sich darbietet, dass diese Körper einen gemeinschaftlichen Typus haben, der mehr oder weniger durch die fremden Substanzen modificirt wird; wenn diess aber für den gegenwärtigen Fall gälte, so würde die Sättigungscapacität immer zunehmen, je nachdem man sich der Reinheit mehr näherte; und dann müsste unsere Brenzsäure die beiden anderen übertreffen; und gerade das Gegentheil geschieht. Wenn wir jedoch bemerken, dass die drei Meconsäuren bei allen diesen Störungen eine Eigenschaft behalten, die gleichsam der Typus der Gattung ist, so müssen wir das Dasein eines unveränderlichen Radicals annehmen, das überall seinen wesentlichen Charakter beibehält.“

Es ist also einleuchtend, dass ich damals, den Ansichten jenes Zeitpunctes entgegen, die Präexistenz einer Art von Radical in den Meconsäuren annahm, das nicht fähig ist, mit den Alkalien in Verbindung zu treten, und ich muss noch hinzufügen, dass, da ich dies nicht mit der geringen sauren Beschaffenheit des Brenzproductes vereinigen konnte, ich völlig geneigt war, dieselbe einer fremden Säure beizumessen, z. B. der Essigsäure, die, wie ich wusste, sich zu der nämlichen Zeit bildet. Ich kündigte daher an, dass es mein Vorsatz wäre, die Brenzmeconsäure in dieser Beziehung von Neuem zu untersuchen, und blos die Unmöglichkeit, mir dieses Product zu verschaffen, konnte diese Untersuchung verzögern. Was die aus dem brenzmeconsauren Bleioxyde abgeleitete Sättigungscapacität betrifft, so ist die ganze Schwierigkeit bekannt, diese Art von Verbindungen in einem völlig reinen Zustande zu erhalten, und wie leicht man sich hierbei irren kann.

Was ich von der Indifferenz der Brenzmeconsäure gesagt

habe, ist, meiner Meinung nach, noch leichter für die Brenzgallussäure anzunehmen, denn diese, seitdem sie zuerst erhalten wurde, afficirt das Lackmus nicht merklich, und Berzelius erkannte diess schon vor langer Zeit.

Ich suchte vergleichungsweise die Menge Kali zu bestimmen, welche nöthig ist, um gleiche Gewichte von Gallussäure und Brenzgallussäure zu sättigen. Letztere war durch eine zweimalige Sublimation gereinigt worden. Ich nahm 1 Grm. von jeder derselben, die ich in gleichen Volumen reinen Wassers auflöste. Die Gallussäure erforderte 4,51 alkalische Auflösung zu ihrer völligen Sättigung; die andere machte gleich bei dem ersten Tropfen Kali das Lackmus wieder blau. Es schien mir daher ziemlich einleuchtend, dass die Folgerung, zu der Dumas gelangt, bei der Hypothese, nach welcher die Kohlensäure als zum Voraus vorhanden betrachtet werden könne, weit entfernt durch die Thatsachen widerlegt zu werden, im Gegentheil durch dieselben sehr gestützt werde, und weil man meint, dass viele Producte, die wir aus gutem Grunde für wasserfrei halten, wegen ihrer grossen Stabilität bei hohen Temperaturen, weil man meint, sage ich, dass diese Körper dessenungeachtet fertig gebildetes Wasser enthalten, von dem sie sich nicht trennen durch Verbindung mit gewissen Körpern, so dürfte man es nicht mehr schwierig finden, anzunehmen, dass die Kohlensäure oder ihre Elemente die Ursache ihrer sauren Beschaffenheit werden, weil ihre Sättigungscapacität abnimmt, je nachdem man dieselbe entfernt. Diess ist eine Thatsache, welche ich bereits bei einigen andern organischen Säuren bestätigt gefunden habe, besonders bei der Weinsteinsäure. Erhitzt man diese Säure blos hinreichend, um das zu erhalten, was Braconnot modificirte Weinsteinsäure nannte, so ergiebt sich, dass letztere, mit der ursprünglichen Säure verglichen, schon ein Drittel ungefähr von ihrer Sättigungscapacität verloren habe.

Man könnte also bis auf einen gewissen Punct diese Säuren als Arten kohlensaurer Salze betrachten, bei denen die angeblichen Brenzsäuren die Basen wären, und wenn man von demselben Gesichtspuncte ausginge, so würden das Oleon, Margaron, Stearon, Aceton, Succinon u. s. w. die Basen ihrer respectiven Säuren bilden, deren saure Beschaffenheit gleich-

falls von der Kohlensäure herkommen würde, und ich zweifle nicht, dass sich viele organische Säuren in dem nämlichen Falle befinden.

Es würden neue Untersuchungen nöthig sein, um uns hierüber Aufklärung zu verschaffen, und uns darüber in Gewissheit zu setzen, ob nicht Kohlensäure dabei sei in Beziehung auf die organischen Säuren, wie Ammoniak in Beziehung auf die organischen Basen, deren Sättigungscapacität, wo nicht vom Ammoniak selbst, wie ich Anfangs angenommen hatte, zum wenigsten von dessen Elementen herkommt, wie diess Liebig kürzlich angenommen hat.

Uebrigens zeigen uns diese Betrachtungen deutlich, dass bei gewissen Zusammensetzungen eine Art des Seins ihrer Elemente bestehe, die uns gänzlich unbekannt ist. Man könnte daher gewissermaassen sagen, dass dieses Wasser, diese Kohlensäure, dieses Ammoniak da sei und nicht sei. Ihre Elemente sind anwesend und gewissermaassen disponibel, ich betrachte sie als ganz bereit, sich in der oder jener Ordnung, in dem oder jenem Verhältnisse, nach dem Einflusse des Augenblicks, zu vereinigen, und das ist es, was es eben so schwierig macht, für mich wenigstens, an diese binären Verbindungen zu glauben, deren Präexistenz in den meisten organischen Zusammensetzungen mit solcher Bestimmtheit behauptet wird. Ihre Elemente befinden sich ohne Zweifel darin; aber diese nämlichen Elemente können auch andere Verbindungen ausmachen, welche dann als wirklich zum Voraus vorhanden betrachtet werden müssten. Ich glaube nicht, dass diese Frage so bald mit Bestimmtheit entschieden werden wird.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Zuckerbereitung aus Kürbis.*

Herr F. Marquardt giebt in den „Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover 12. und 13. Lieferung, 1837." eine Notiz über diesen Gegenstand, aus welcher das Folgende entnommen ist.

Seit einiger Zeit hat ein Fabrikant in Ungarn Kürbisse zur Zuckerfabrication mit vielem Vortheile benutzt. Diese wachsen dort, wie überall, in grosser Menge. Alle dürren und sonst unbenutzbaren Flecke in Gärten, Feldern, Waldecken u. s. w. sind zum Fortkommen des Kürbisses tauglich. Der Saamen braucht nicht auf besondern Grundstücken und mit vieler Aufmerksamkeit erzeugt zu werden, sondern die Frucht enthält ihn selbst in bedeutender Quantität; sein Anbau erfordert fast gar keine Arbeit und Sorgfalt, sein Fortkommen nur wenig Düngkraft. Der Erfinder und seine Theilnehmer an dem Geschäfte haben bereits seit 3 Jahren ihre Fabrication betrieben, ein Privilegium darauf erhalten und stehen jetzt in Begriff, eine grossartige Zuckerfabrik in Ungarn zu errichten. Proben des Kürbiszuckers wurden der Direction des Gewerbevereins vorgelegt. Nach dem Urtheile der Redaction der Mittheilungen dieses Vereins sprechen diese sehr zu Gunsten der Fabrication. Der Rohzucker ist nicht sehr stark gefärbt und sein Beigeschmack ist weniger unangenehm als gewöhnlich der des Runkelrüben-Rohzuckers. Der raffinirte Zucker ist von ausgezeichneter Weisse, von ganz reinem Geschmack, dicht und fein-

körnig, kurz in jeder Beziehung den feinen Raffinaden aus indischen Rohzuckern gleich.

Der Kürbis scheint mehr Zucker zu liefern als die Runkelrübe. Bei Anwendung hölzerner Spindelpressen erhält man daraus durchschnittlich 6 Procent, so dass man beim Gebrauch hydraulischer Pressen auf bedeutend grössere Ausbeute rechnen darf. Der Kürbis aus den nördlichsten Provinzen Ungarns enthielt ebenfalls so viel Zucker, die Wassermelone des Südens aber mehr. Nach den Versicherungen der Herren Erfinder enthält der Kürbis, sei er gewachsen wo immer, und gedüngt womit immer, stets eine bedeutende Menge Zucker. Mindestens wachsen auf einem Joche von 1600 Wiener Quadratklaftern 900 Centner Kürbisse, während auf der gleichen Bodenfläche in Böhmen etwa 400 Centner Runkelrüben erzeugt werden; dazu kommt noch der sehr wichtige Umstand, dass es zur Saamenerzeugung keines besondern Bodens und keiner besondern Mühe bedarf.

Zwanzig Kürbisse geben hinreichend Saamen, um ein Joch Landes damit bepflanzen zu können, und wenn man den Ueberschuss zur Oelerzeugung benutzt, so erhält man von 25 Pfund etwa 4 Pfund des schmackhaftesten Tafelöls, und dadurch fast die Hälfte der ganzen Kulturkosten ersetzt. Ferner soll die ganze Manipulation bei der Kürbiszucker-Fabrication bedeutend einfacher sein, als jene bei der Darstellung des Zukkers aus Runkelrüben; sie erfordert bei Weitem nicht die Aufmerksamkeit, wie diese, da der geriebene Brei sechs Tage und der Saft drei Wochen ohne Gefahr von Säuerung und Zuckerverlust stehen bleiben kann. Auch steigt der Saft beim Verkochen nicht in die Höhe, sondern giebt vielmehr einen sogenannten trocknen Sud, und ist dem Anbrennen nicht so sehr unterworfen.

Dass der Rückstand ein sehr nahrhaftes und gesundes Viehfutter giebt, ist wohl kaum zu bemerken nöthig. Der Syrup ist von schwärzlich grüner Farbe und der Rohzucker besteht aus grobkörnigen, zerstossenem Kandis an Gestalt und Farbe ähnlichen, Krystallen. Syrup und Rohzucker haben einen feinen melonenartigen, doch nicht unangenehmen Beigeschmack, so dass der Syrup ebenfalls geniessbar ist, was bekanntlich

bei Runkelrübensyrup wegen des scharfen widerlichen und rübenartigen Geschmacks desselben nicht der Fall ist.

Weitere Erläuterungen wird der Hr. Verf. zu erhalten bestrebt sein, wenn man sich deshalb an ihn wenden will.

---

2) *Milchsäure, die Säure des Sauerkrauts.*

J. Liebig hat gefunden, dass die Säure im Sauerkraute Milchsäure ist. Das Sauerkraut enthält dieselbe in so grosser Menge, dass er das Sauerkraut zur Darstellung der Milchsäure empfiehlt. Er erhitzte einige Pfunde Sauerkraut mit Wasser zum Kochen und setzte so lange kohlensaures Zinkoxyd zu, als noch ein Aufbrausen und saure Reaction bemerklich war. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Abdampfen zur Syrupconsistenz eine reichliche Menge Krystalle ab, welche durch Kohle entfärbt, blendend weiss wurden und alle Eigenschaften des milchsauren Zinkoxyds besassen. Durch Fällung der Mutterlauge mit Alkohol wurde noch mehr davon erhalten, und ausser Milchsäure wurde hierbei keine andere organische Säure, namentlich keine Essigsäure, gefunden.

(Ann. d. Pharm. August 1837.)

---

3) *Manganoxydul-Alaun.*

Apjohn hat ein neues Mineral aus Afrika untersucht, welches in sechs Zoll langen, schneeweissen, seidenglänzenden Fasern vorkommt, und dasselbe bestehend gefunden aus

$$(3S\,O_3 + Al_2\,O_3) + (S\,O_3 + Mn\,O)$$

wonach dieser Körper ein neuer Alaun ist, in welchem das Kali durch Manganoxydul vertreten ist.

(Ann. d. Pharm. Juni 1837.)



